

# Комплексиметрическое титрование

# План

- **Сущность метода**
- **Требования, предъявляемые к реакциям в комплексиметрии**
- **Классификация методов комплексиметрии**
- **Комплексонометрия**
- **Комплексоны**
- **Комплексы с ЭДТА**
- **Титранты метода**
- **Кривые титрования**
- **Индикаторы комплексонометрии.**
- **Применение комплексонометрического титрования**
- **Меркуриметрия**

# Требования, предъявляемые к реакциям

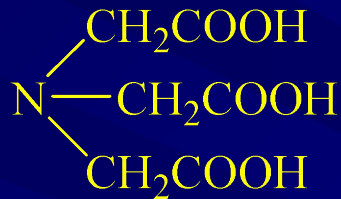
- Стехиометричность
- Полнота протекания реакции ( $\beta \geq 10^8$ )
- Реакции комплексообразования должны протекать быстро
- КТТ должна фиксироваться отчетливо

# Классификация

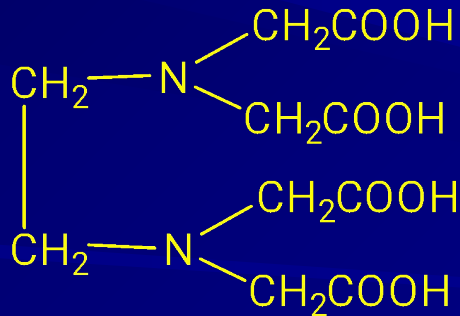
- Меркуриметрия
- Фторометрия
- Цианометрия
- Комплексонометрия

# Комплексоны

Комплексон I, нитрилотриуксусная кислота (НТК)

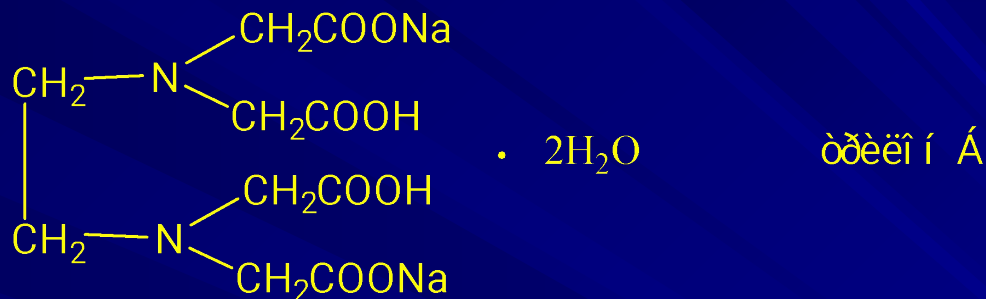


Комплексон II, этилендиаминотетрауксусная кислота дигидрат (ЭДТУК)

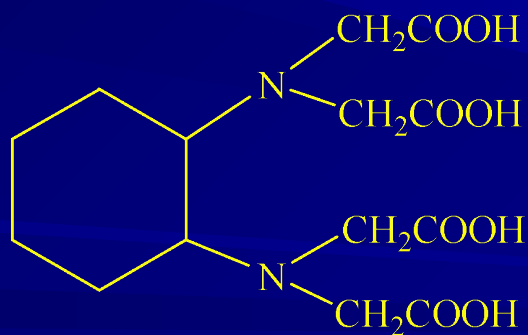


òðèëî í À, õãëàðî í

Комплексон III, трилон Б, динатрия эдетат дигидрат  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(ЭДТА)



Комплексон IV, о-диаминциклогексанта тетрауксусная кислота



## ЭДТУК - слабая 4-х основная кислота



При  $\text{pH} < 1,6$  она протонируется: ионы водорода присоединяются к молекуле ЭДТУК, образуя ионы  $\text{H}_5\text{Y}^+$ ,  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ .

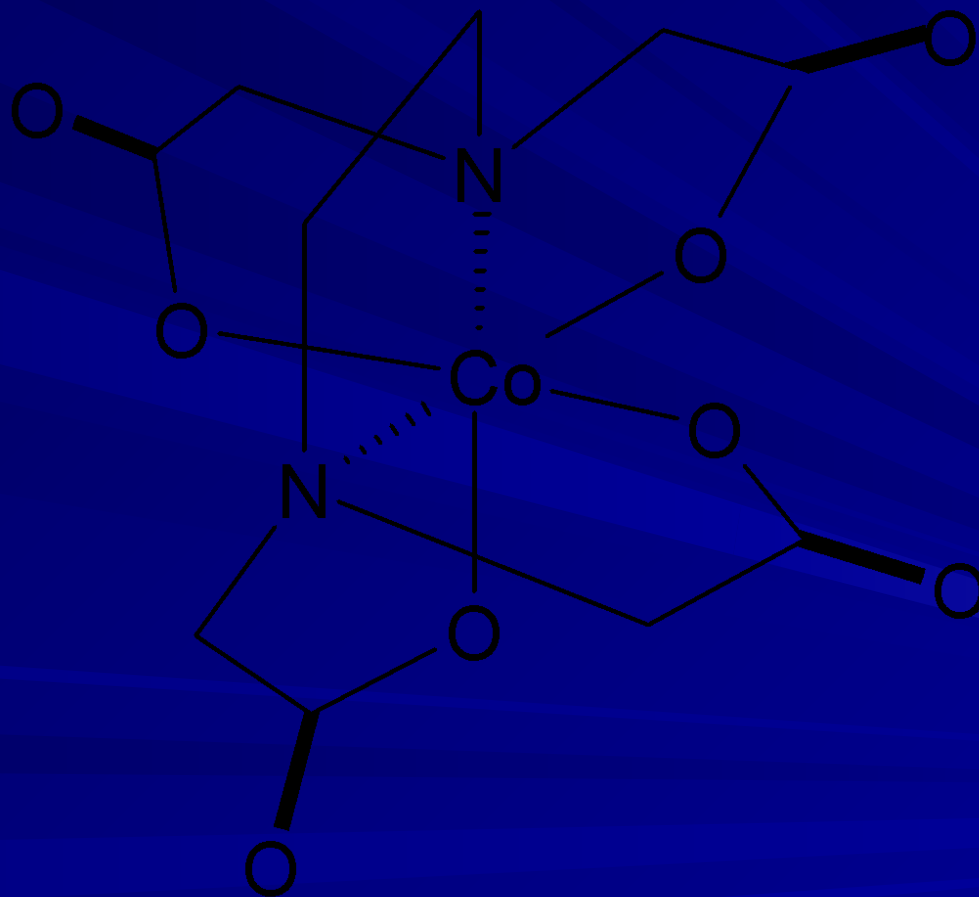
При pH 3 – 6 доминирующая форма  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$

6 – 10 - “ -  $\text{HY}^{3-}$

>10 - “ -  $\text{Y}^{4-}$



# Структура комплекса, образованного ионом кобальта ( $\text{Co}^{3+}$ ) и анионом ЭДТУК



## КОМПЛЕКСЫ СОСТАВА $MY^{(n-4)}$

В умеренно кислых растворах :



В нейтральных и умеренно щелочных растворах:



**Наиболее устойчивыми** являются комплексы с ЭДТА:

$\text{V}^{3+}$  ( $\lg \beta=27,9$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\lg \beta=25,1$ ),  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\lg \beta=23,0$ ),

т.е.  $\lg \beta > 20$ , их определяют в кислой среде.

**Менее устойчивые** комплексы с ЭДТА образуют ионы

$\text{S}^2$  – элементов:  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\lg \beta=7,8$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\lg \beta=8,7$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\lg \beta=10,7$ ),

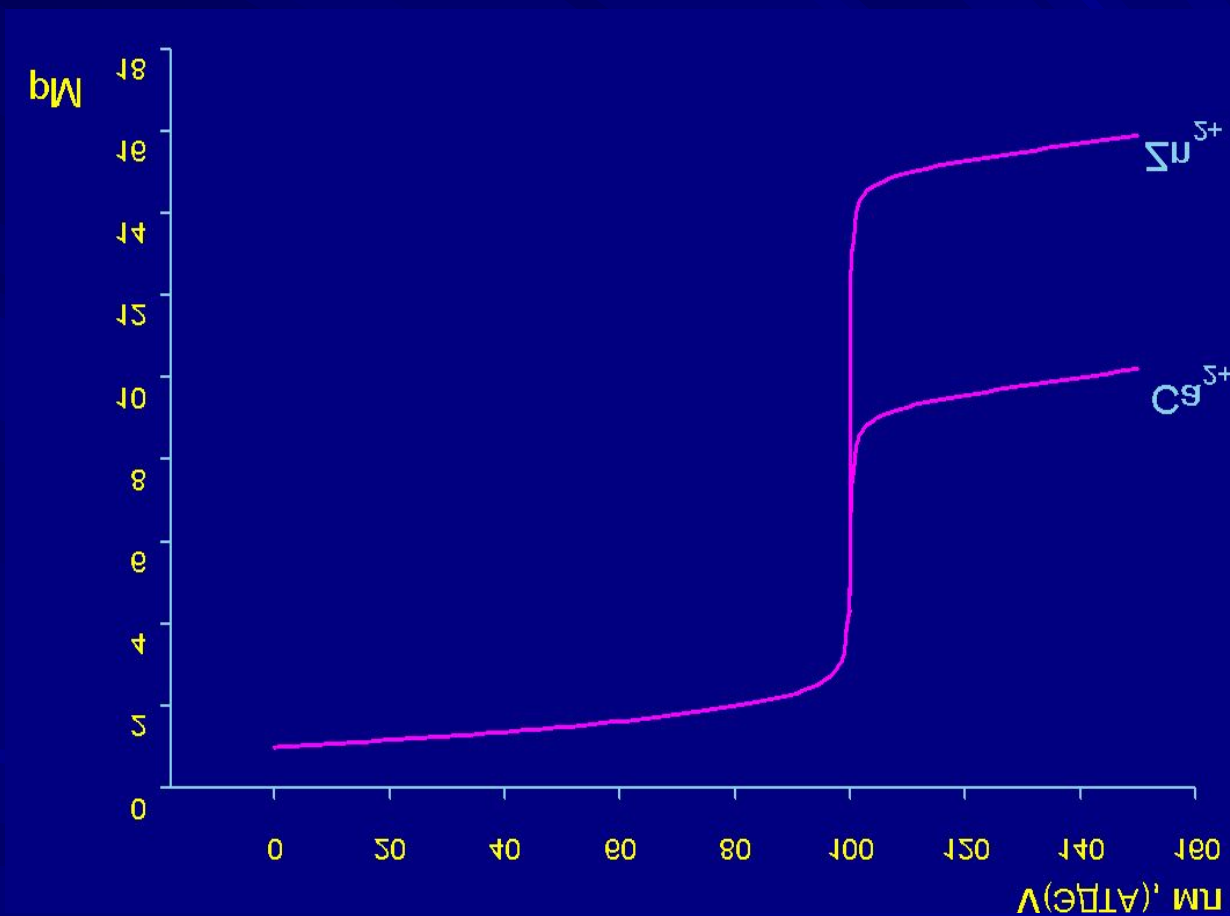
т.е.  $\lg \beta < 10$ . Их можно определять только в щелочной среде.

## Первичные стандарты:

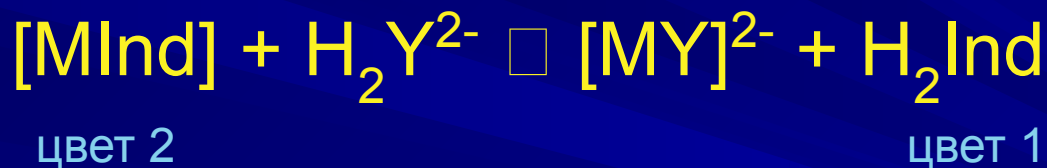
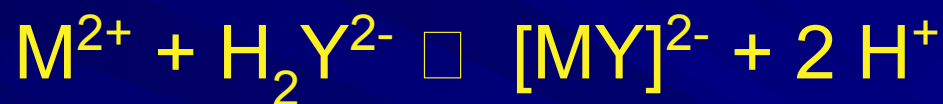
металлический цинк, алюминий,

магний,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

# Кривая комплексиметрического титрования катионов $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Zn}^{2+}$ раствором ЭДТА при $\text{pH} = 14$



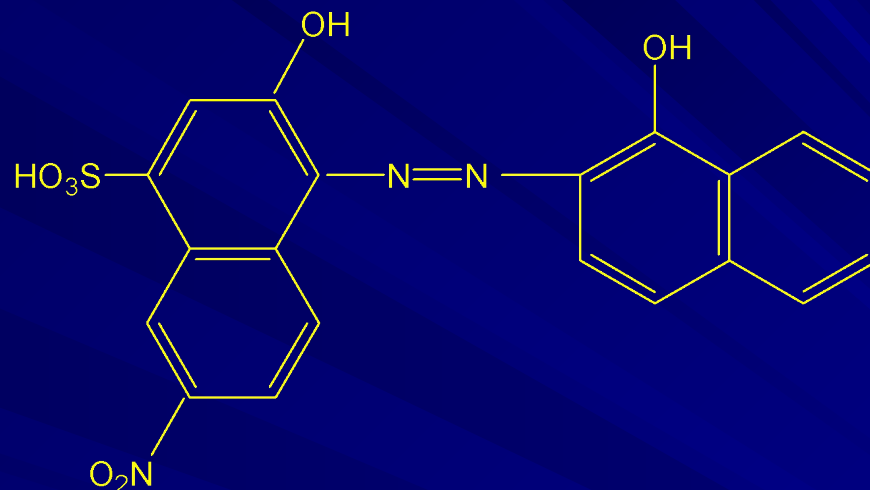
# Принцип действия металлохромных индикаторов



$$\beta_{[\text{MInd}]} < \beta_{[\text{MY}]^{2-}}$$

$$\frac{\beta_{[\text{MY}]^{2-}}}{\beta_{[\text{MInd}]}} \approx 10 - 100$$

# Эриохром черный Т



pH ≈ 6,3

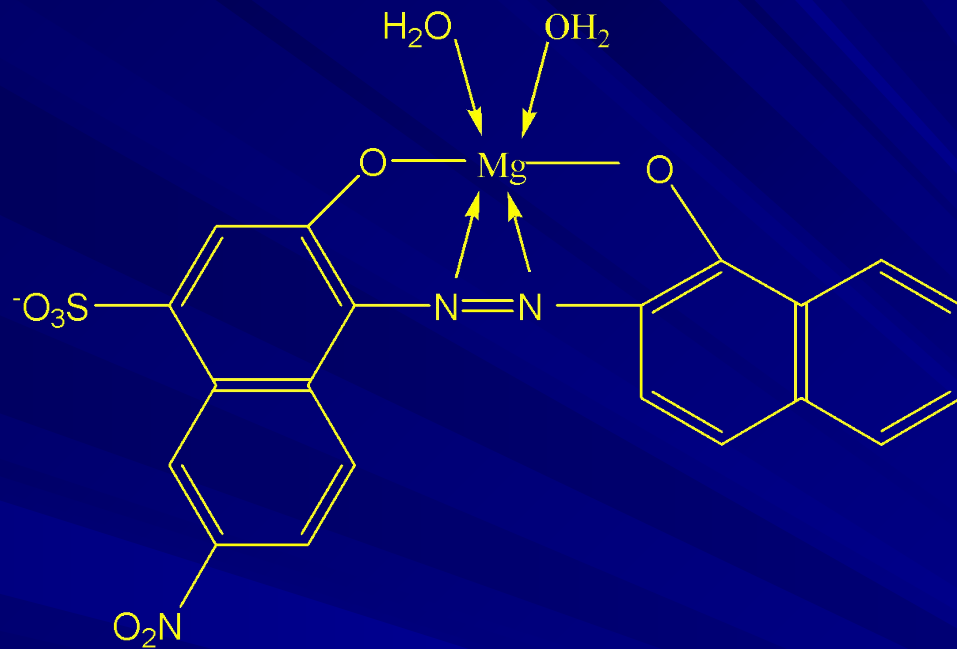
pH ≈ 11,6

$\text{H}_2\text{Ind}^-$    
винно-красный

$\text{HInd}^{2-}$    
синий

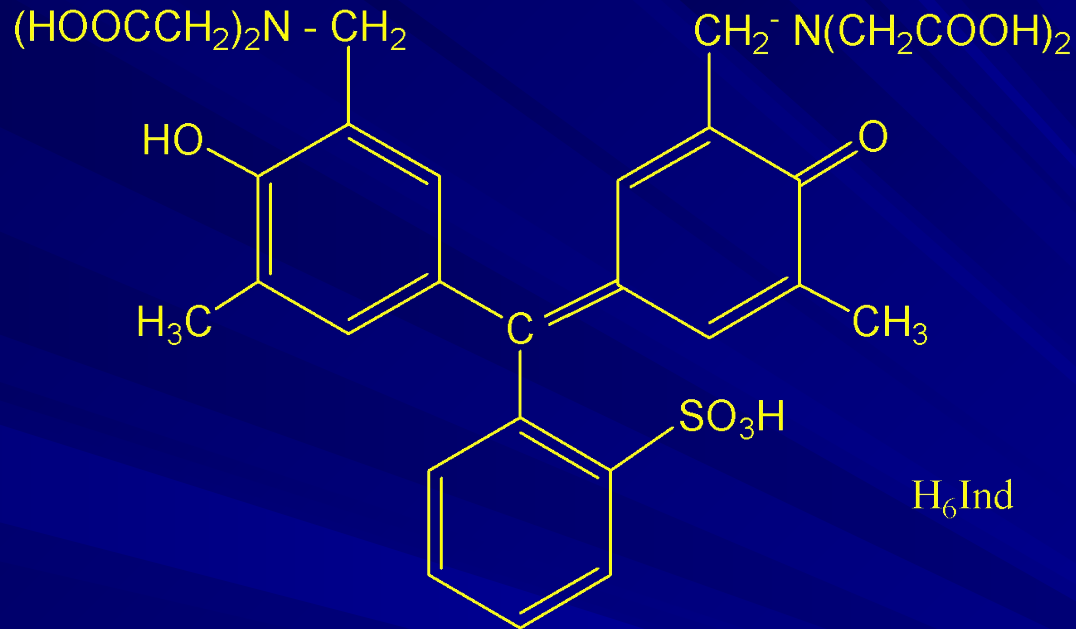
$\text{Ind}^{3-}$    
желтый





Применяют для определения  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

# Ксиленоловый оранжевый



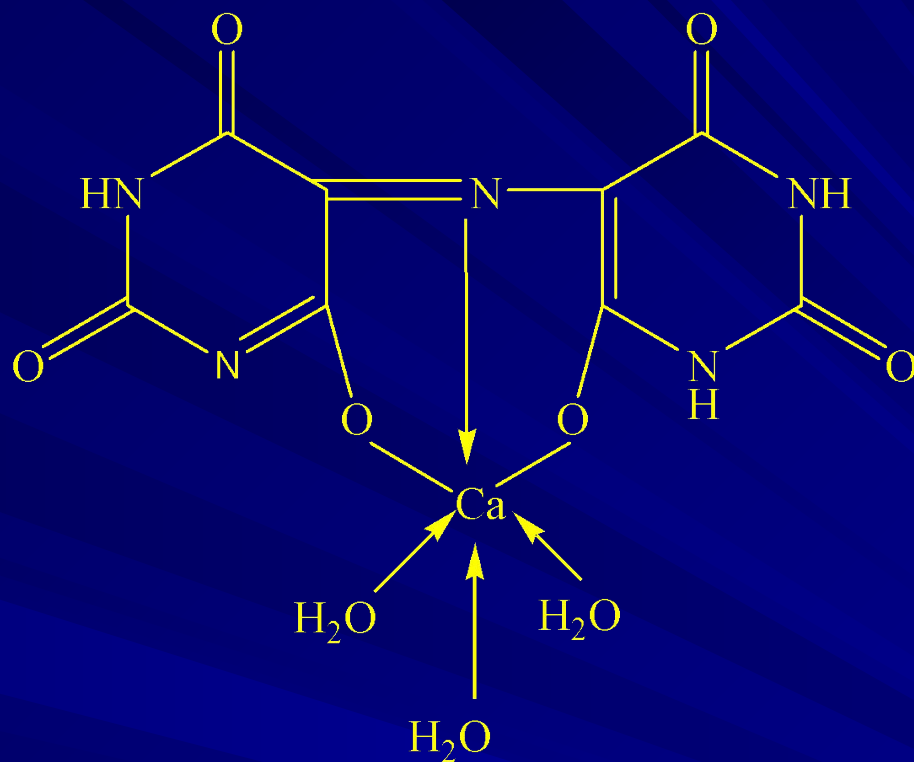
Применяют для определения:

при pH = 1,5-3 - Fe<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>;

при pH = 5-7 - Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>

# Мурексид ( $\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$ )





Применяют при комплексонометрическом определении

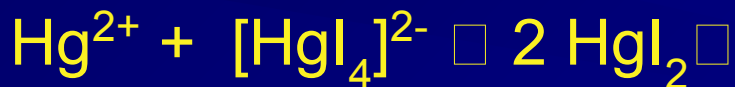
$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (pH = 8 – 9);  $\text{Ca}^{2+}$  (pH >12)

# Меркуриметрия

Для определения анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .



В ТЭ появляется красный осадок



# Индикаторы

- Нитропруссид натрия:



- Дифенилкарбазон:

