

ЛЕКЦИЯ 15

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Комплексометрия

Хелатометрия

Комплексонометрия

Комплексонометрическое титрование

Металлохромные индикаторы

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ - образование растворимых комплексов с монодентатными лигандами

❖ Меркуриметрия

Титрант – нитрат ртути(II).

Определение галогенид- и псевдогалогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^-):



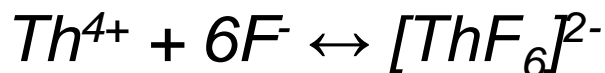
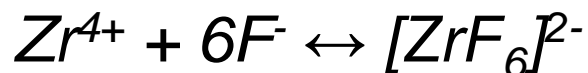
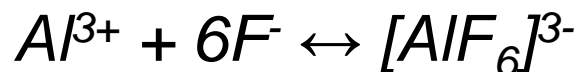
Индикаторы – нитропруссид-ионы $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ или дифенилкарбазон, образующие с избытком ртути(II) белый осадок или внутрикомплексное соединение синего цвета соответственно.

❖ Фторидометрия (погрешность 1-3%)

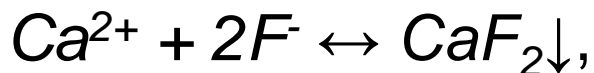
Титрант – фторид натрия (0,2-0,5 моль/л).

Индикаторы – метиловый оранжевый, ализарин.

Прямое титрование:



Обратное титрование:

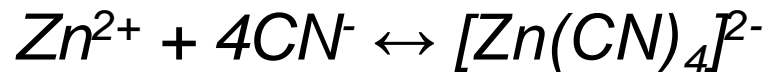
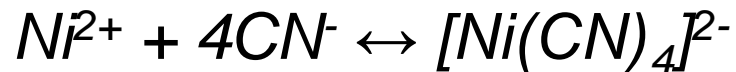


избыток фторида оттитровывают Al^{3+} .

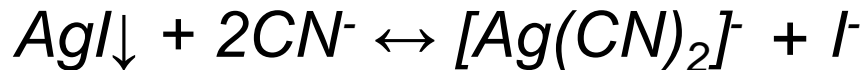
❖ Цианидометрия

Титрант – цианид калия.

Прямое определение ряда катионов тяжелых металлов из аммиачных растворов:



Индикатор – иодид серебра:



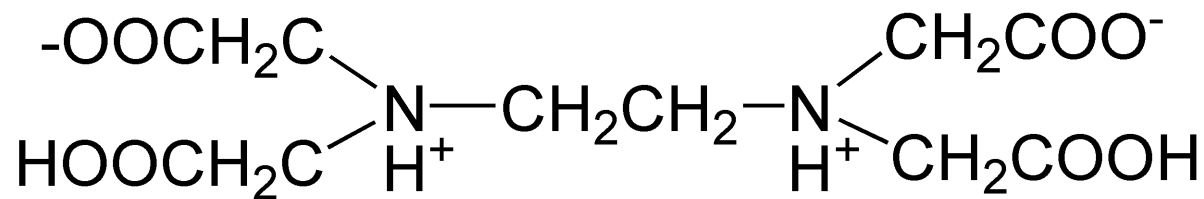
- ХЕЛАТОМЕТРИЯ - образование растворимых комплексов с полидентатными лигандами
- КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ - наиболее широко используется титрование комплексонами
- КОМПЛЕКСОН – органическое соединение, содержащее одну или несколько аминодикарбоксильных групп $-N(CH_2COOH)_2$.

- ✓ Нитрилотриуксусная кислота (комплексон I, трилон А, НТА) – тетрадентатный лиганд:

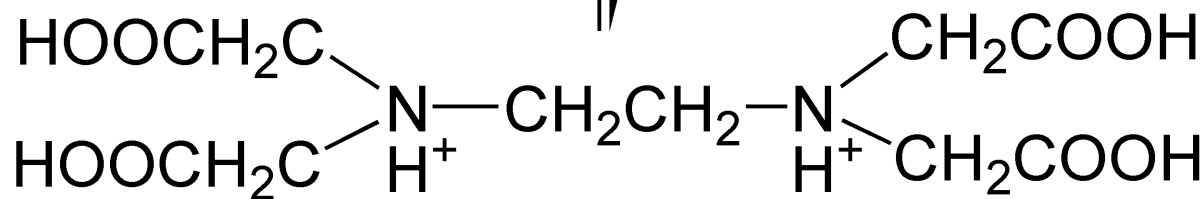
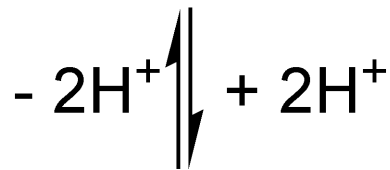


- ✓ Синтезировано более 200 комплексонов.
- ✓ В основном используют этилендиаминтетрауксусную кислоту H_4Y (комплексон II, ЭДТА) – гексадентатный лиганд.
- ✓ В ~95% комплексонометрических определений титрант готовят из динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (комплексон III, трилон Б).

Этилендиаминтетрауксусная кислота



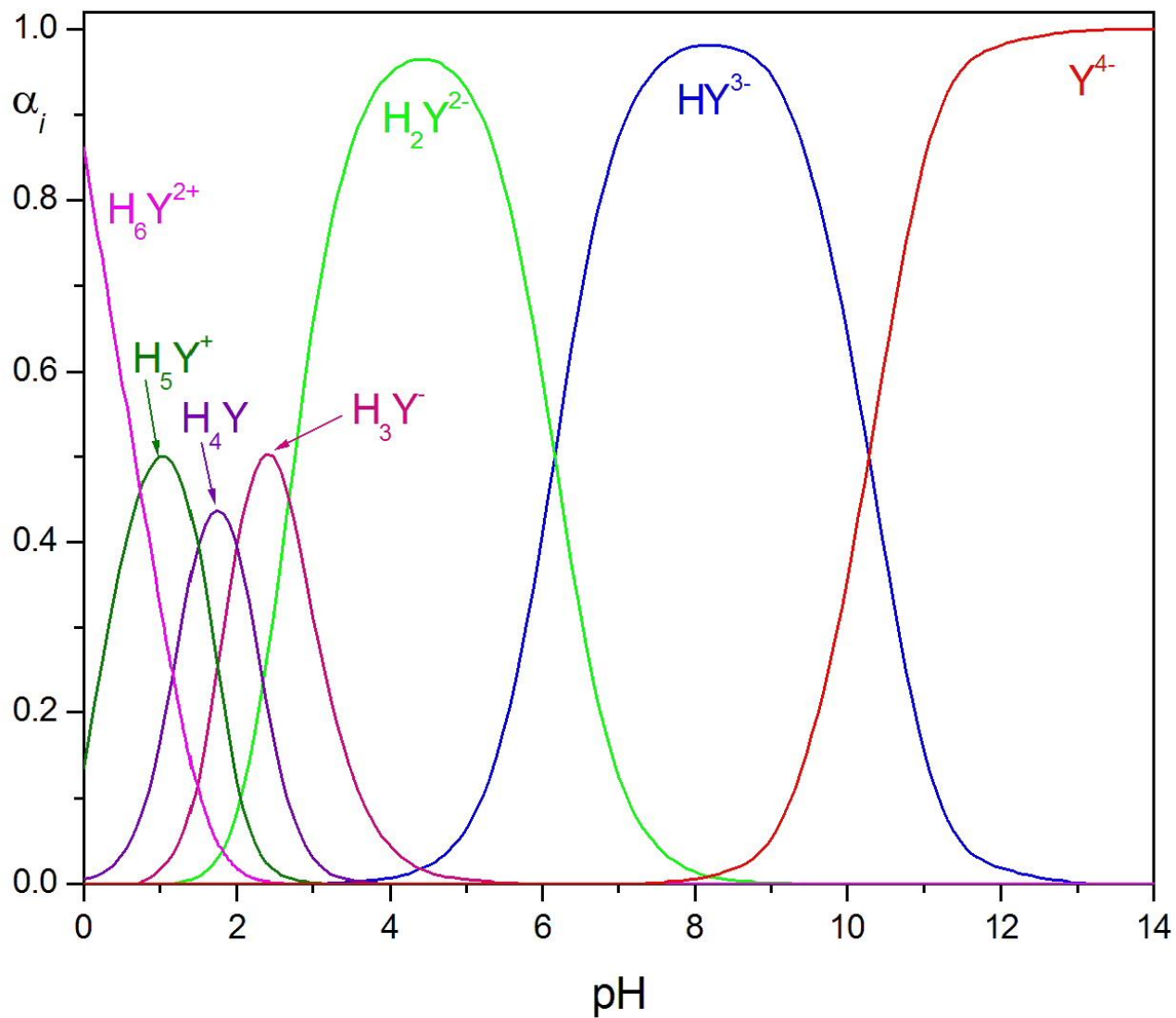
H_4Y



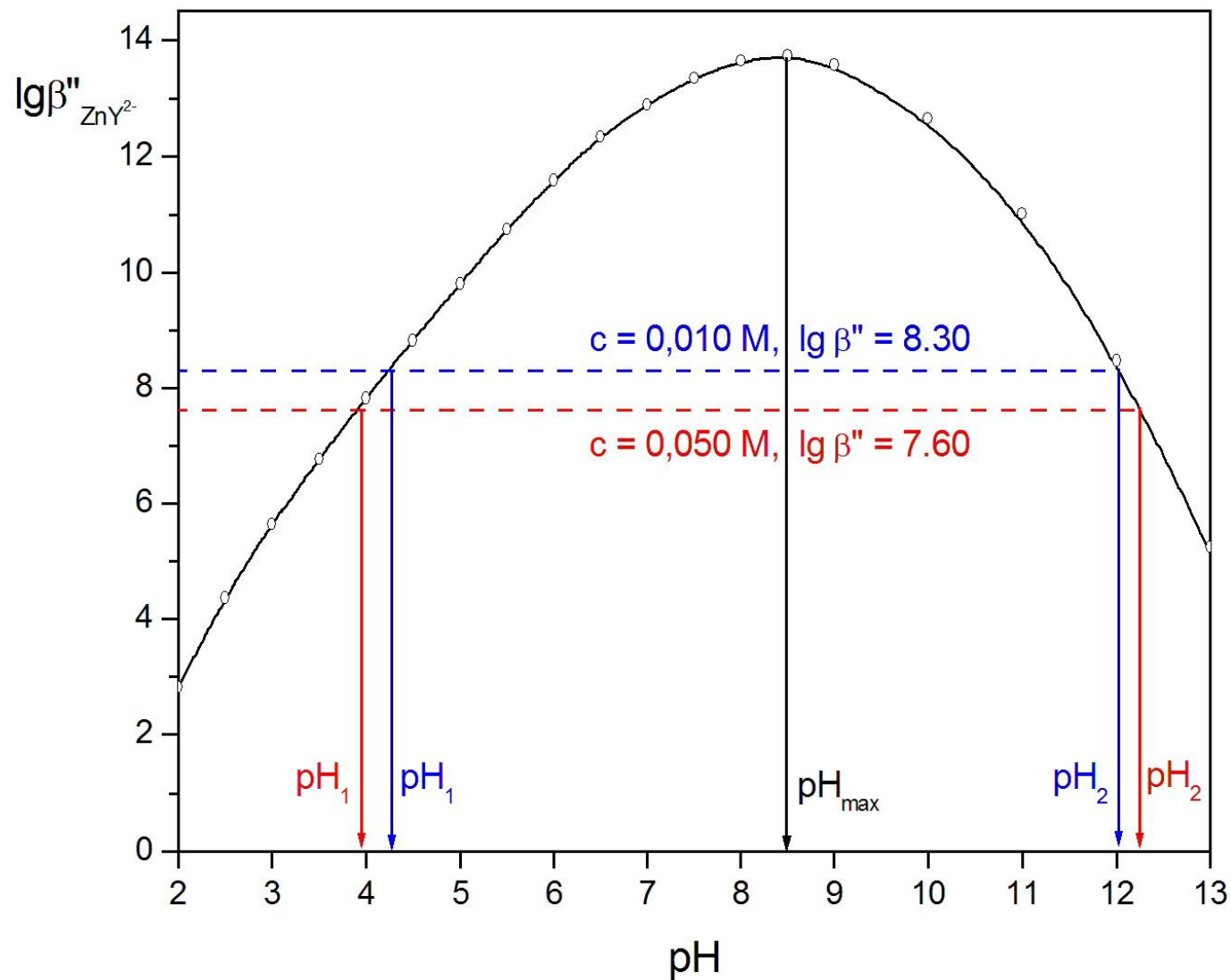
H_6Y^{2+}

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,6 \times 10^{-1}; \quad K_2 = 3,3 \times 10^{-2}; \quad K_3 = 1,0 \times 10^{-2}; \\ K_4 &= 2,1 \times 10^{-3}; \quad K_5 = 6,9 \times 10^{-7}; \quad K_6 = 5,5 \times 10^{-11}. \end{aligned}$$

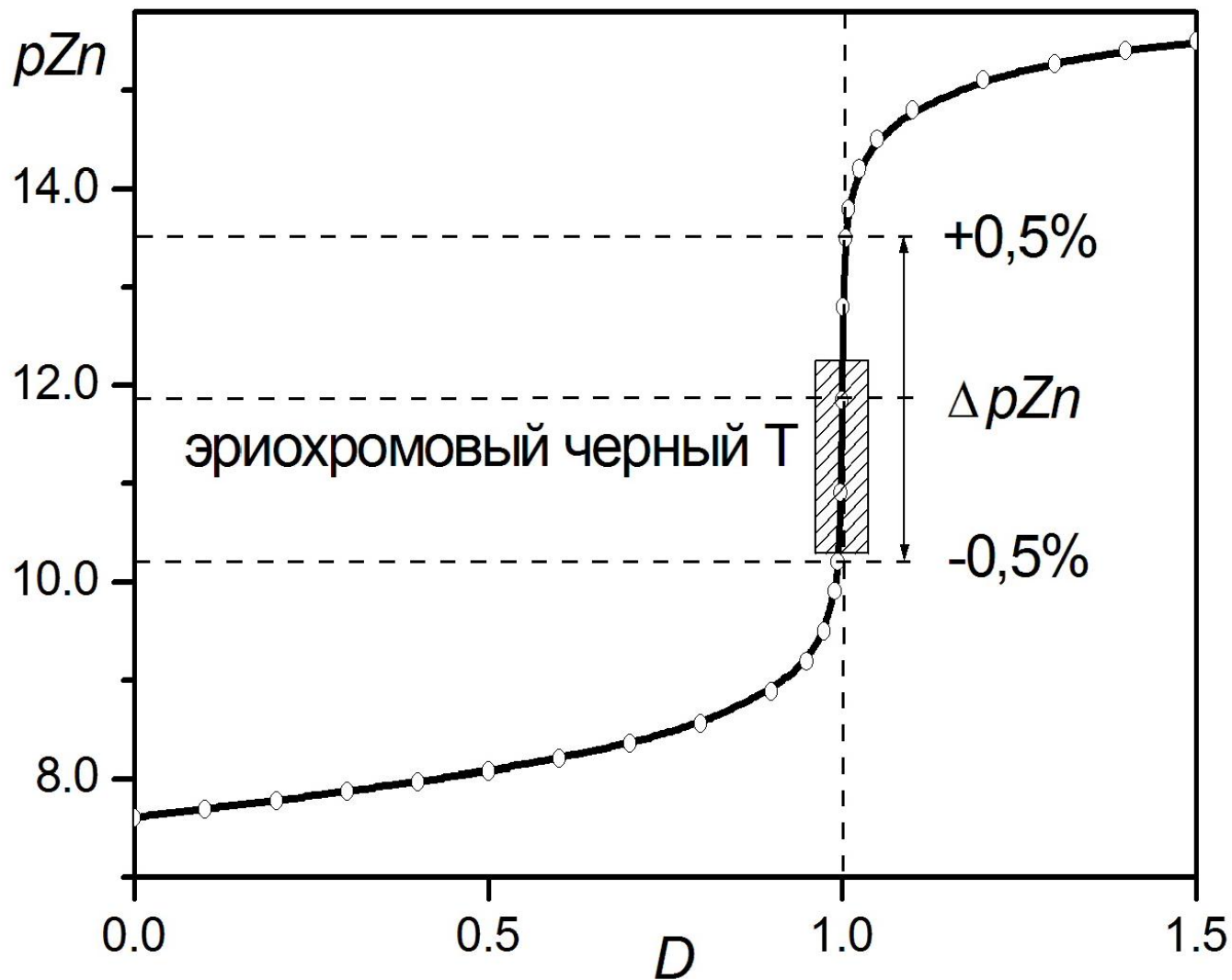
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВЕЛИЧИНЫ pH РАСТВОРА



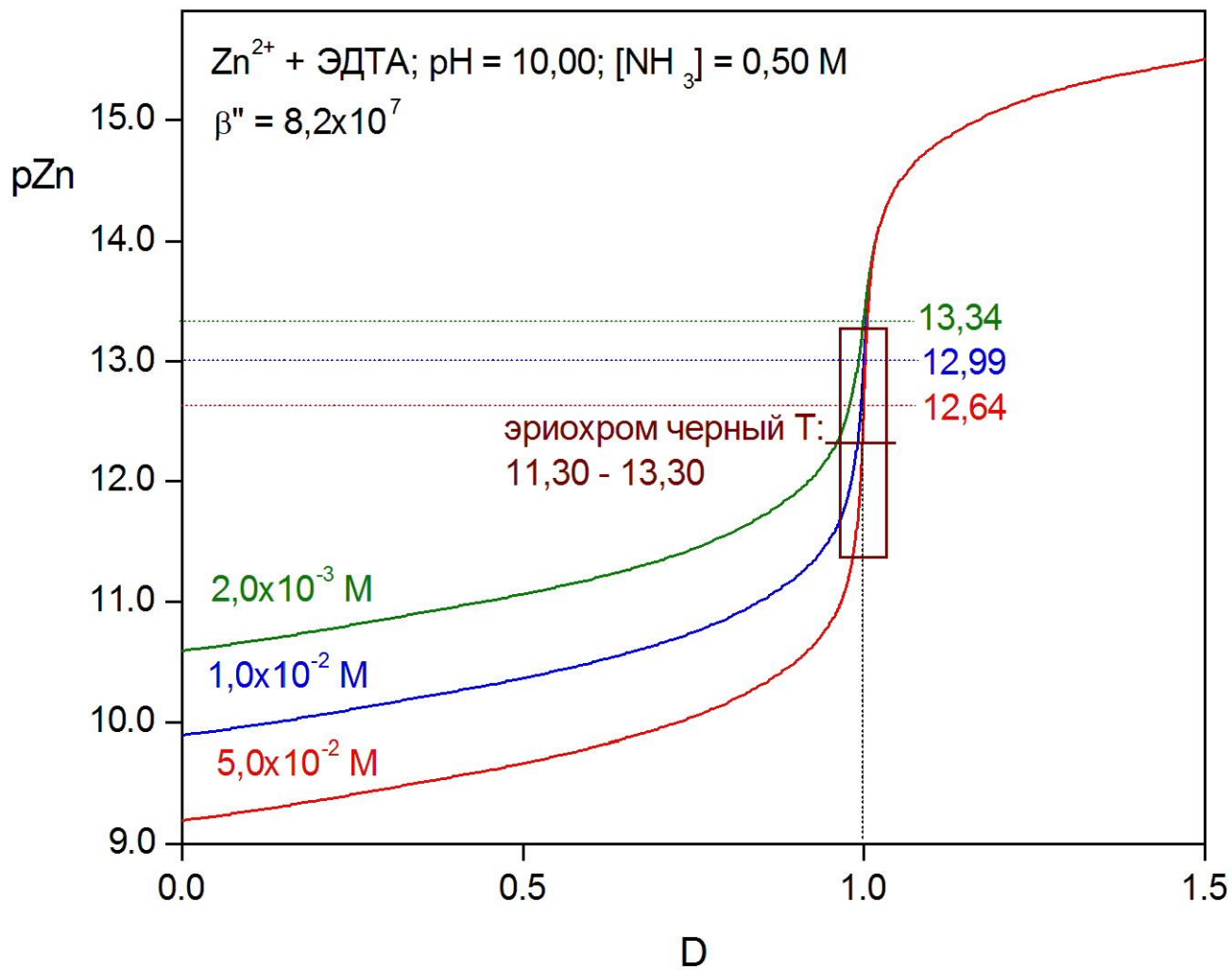
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ pH ДЛЯ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА



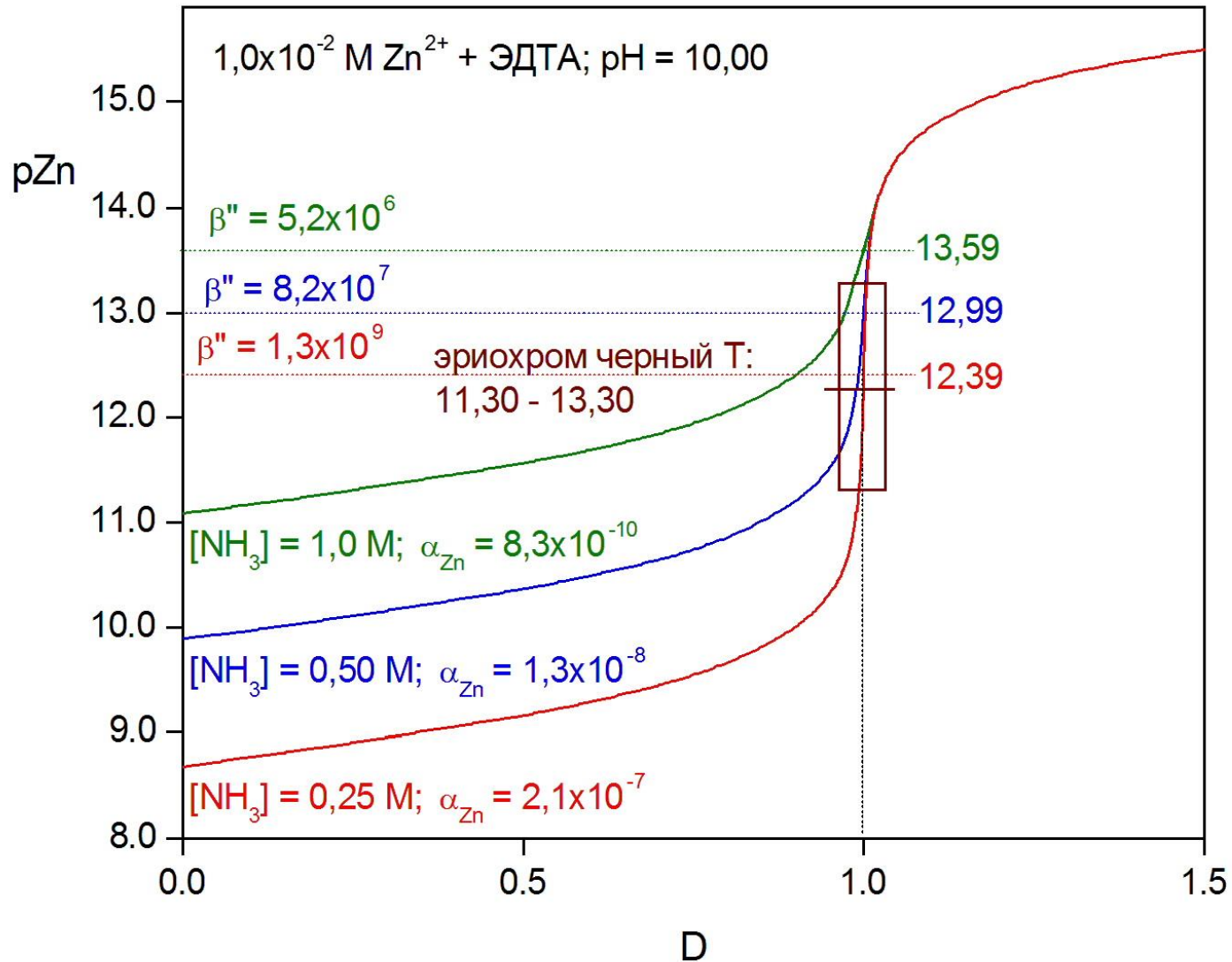
КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ 0,050 М РАСТВОРА ХЛОРИДА
ЦИНКА 0,050 М РАСТВОРОМ ЭДТА В АММИАЧНОМ
БУФЕРЕ с pH=10,00 и [NH₃] = 0,20 М



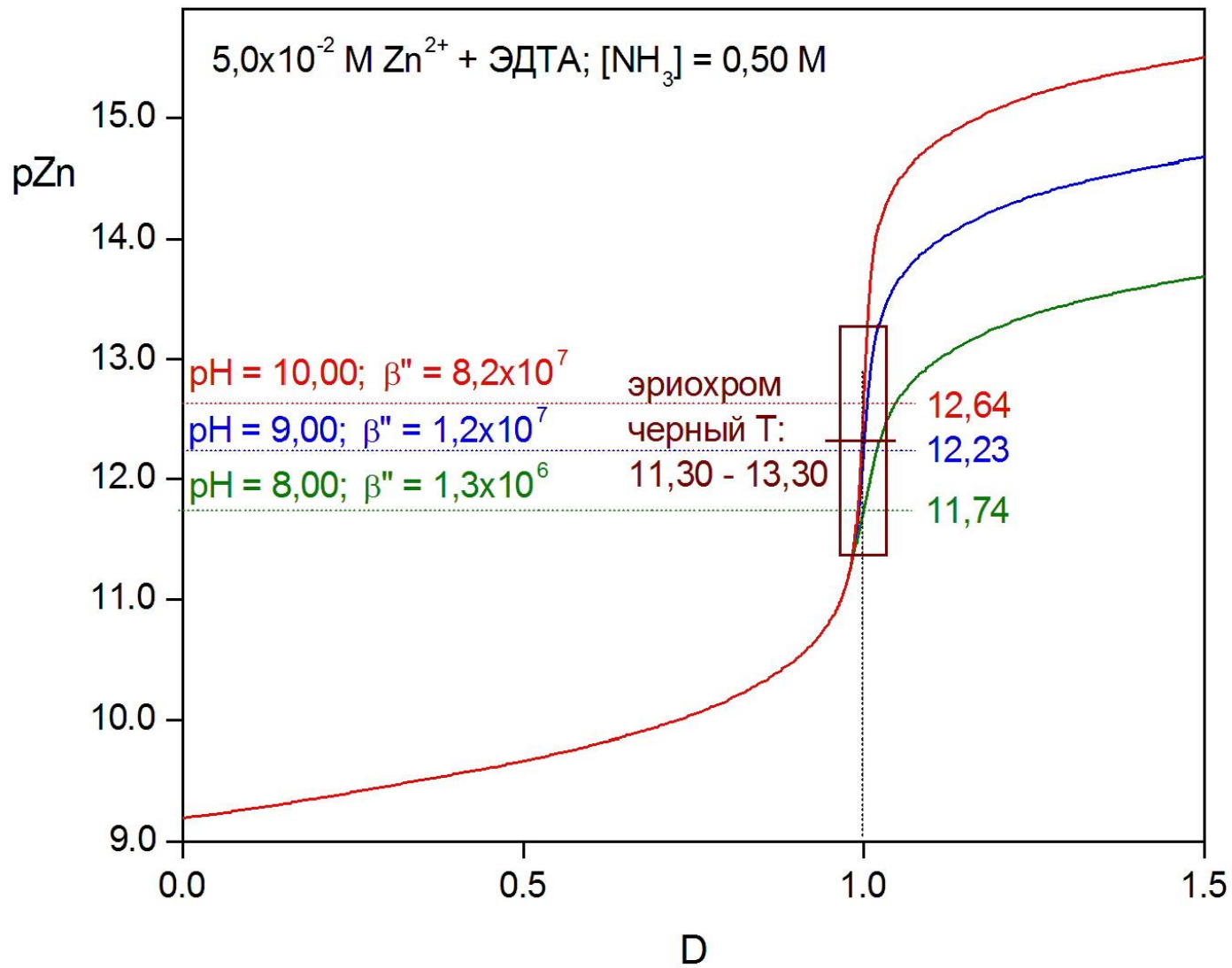
КРИВАЯ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЦИНКА В АММИАЧНОМ БУФЕРЕ И ЗАВИСИМОСТЬ СКАЧКА ТИТРОВАНИЯ ОТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА В РАСТВОРЕ



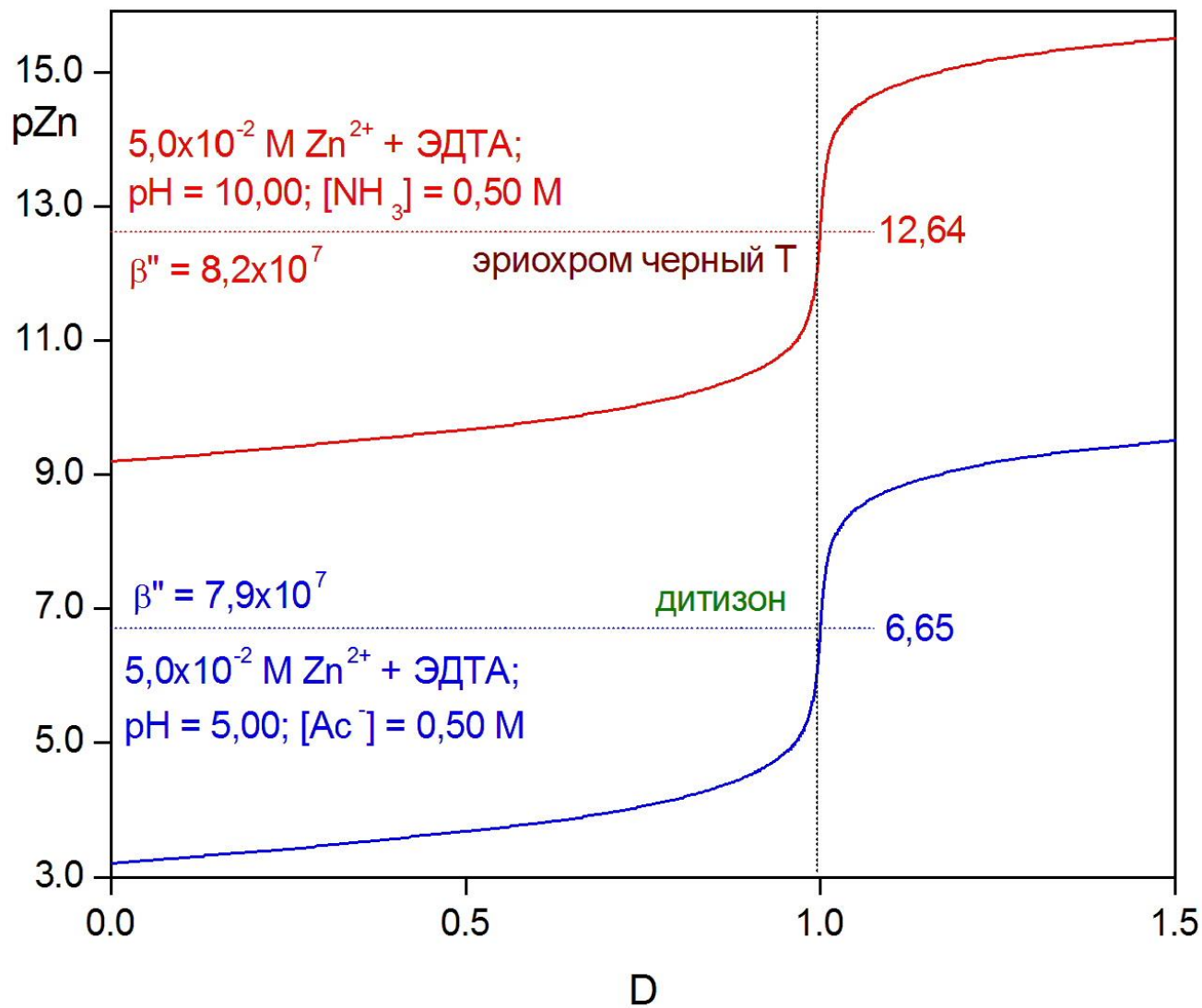
ЗАВИСИМОСТЬ КРИВОЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЦИНКА ОТ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА В БУФЕРЕ



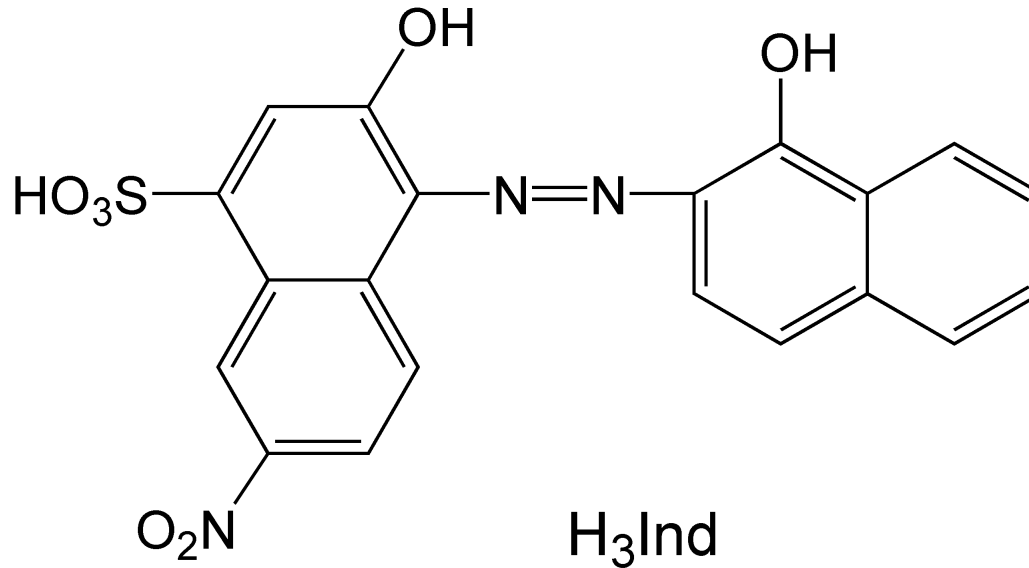
ЗАВИСИМОСТЬ КРИВОЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЦИНКА ОТ ЗНАЧЕНИЯ pH АММИАЧНОГО БУФЕРА



КРИВЫЕ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЦИНКА В АММИАЧНОМ И АЦЕТАТНОМ БУФЕРАХ



МЕТАЛЛОХРОМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ:
ЭРИОХРОМОВЫЙ ЧЕРНЫЙ Т



$$K_1=1,3 \times 10^{-4}; K_2=5,0 \times 10^{-7}; K_3=2,5 \times 10^{-12}.$$

