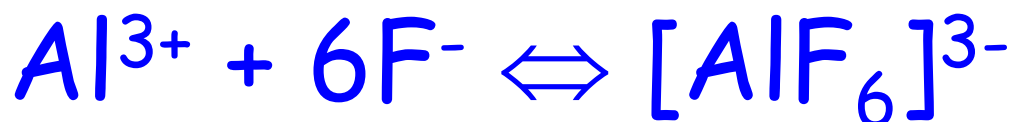
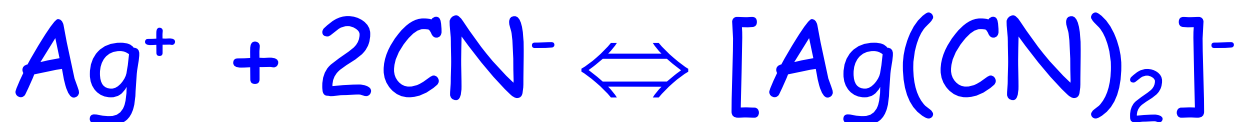


Комплексометрическое титрование



Методы комплексометрии основаны на реакциях комплексообразования.



Особое положение среди методов комплексообразования занимает комплексометрия, основанная на применении реакций образования прочных комплексных соединений с нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и другими аминополикарбоновыми кислотами, дающими прочные комплексные соединения с

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и другими катионами.

Методами комплексометрии можно количественно определять:

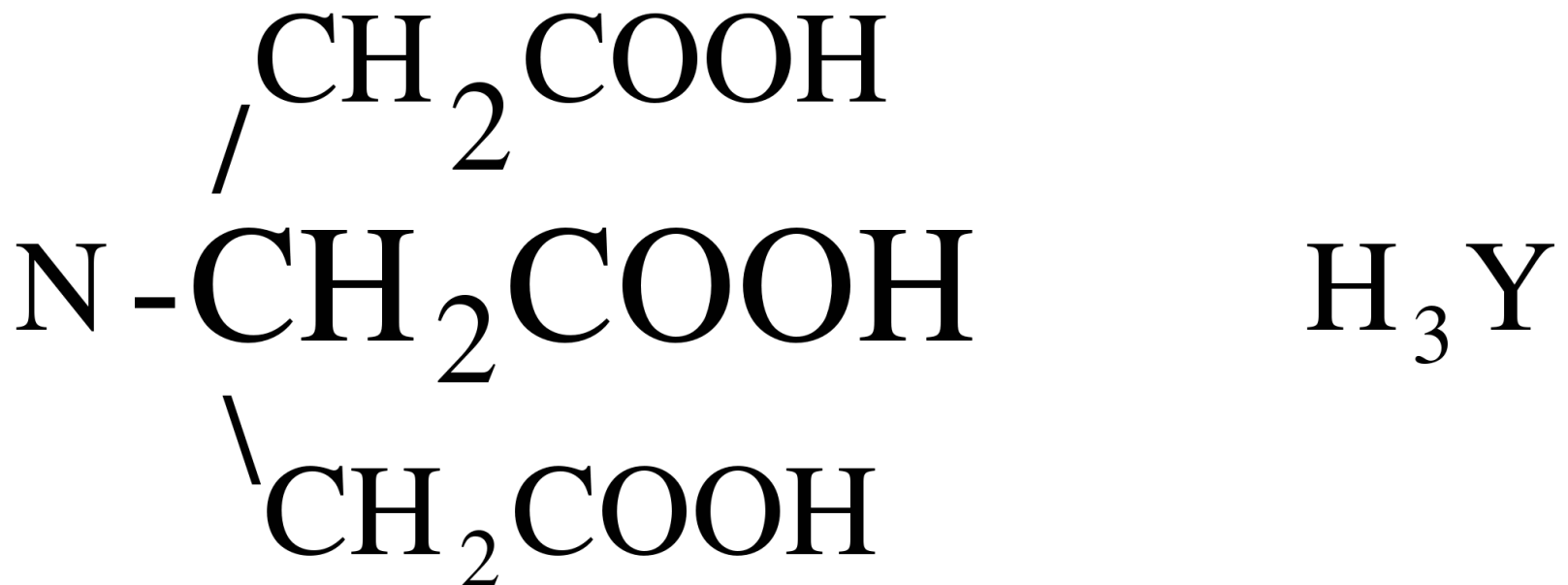
- Катионы (Ag^+ , Hg^{2+} , Al^{3+} и др.)
- Анионы (CN^- , F^- , Cl^- и др.)

склонные вступать в реакции комплексообразования.

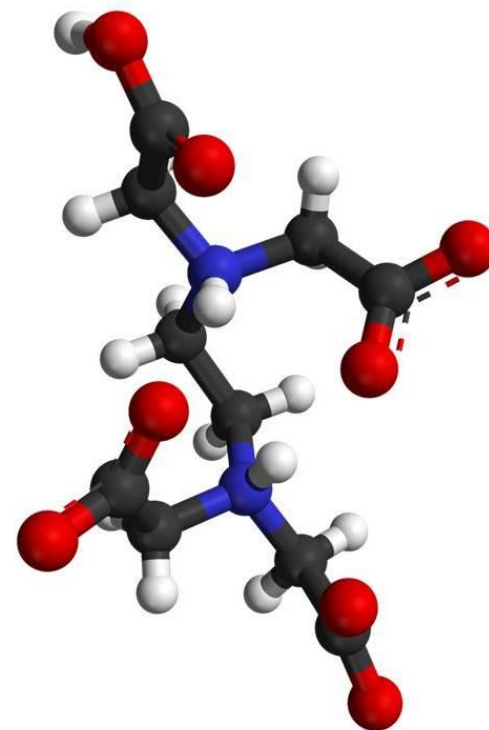
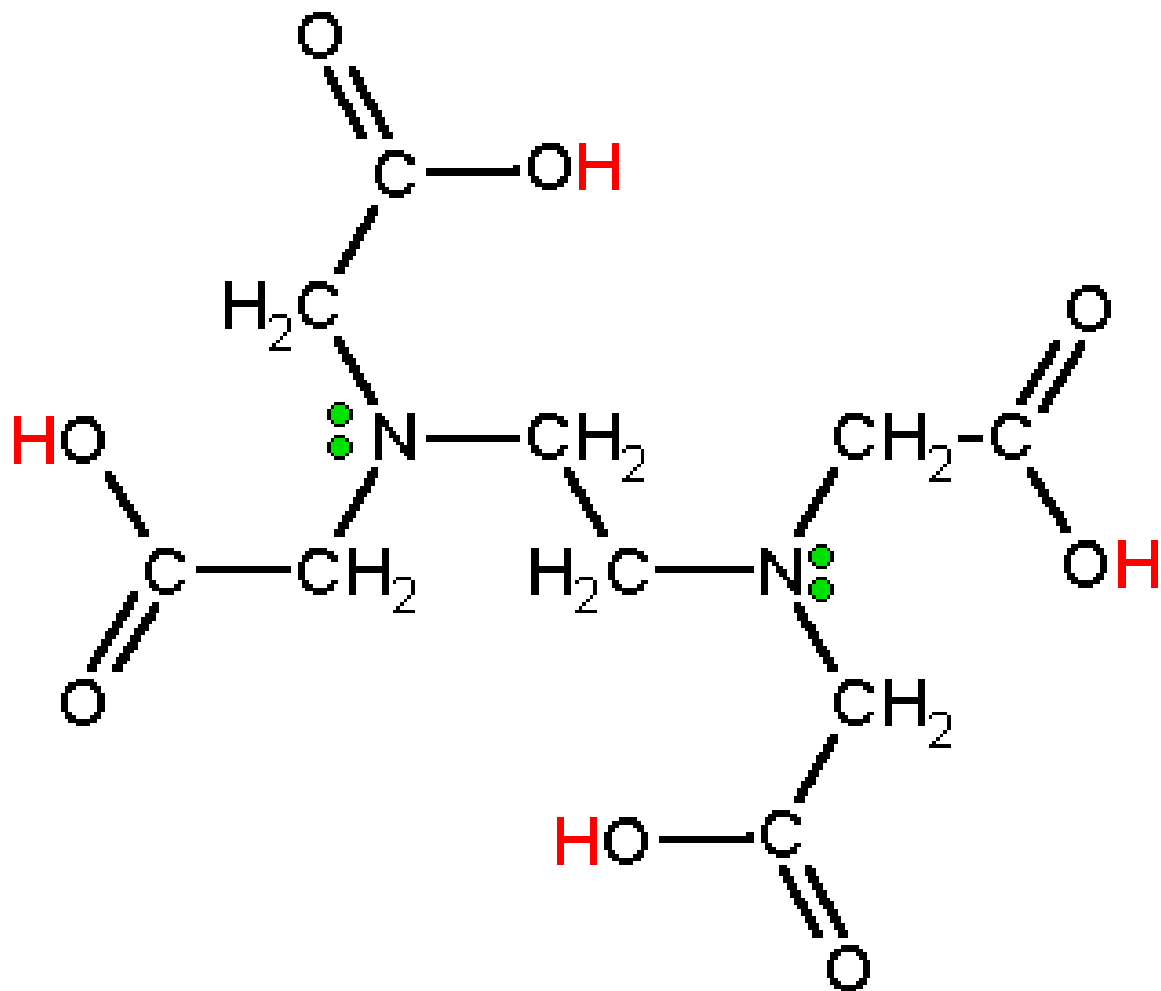
Комплексоны

Простейшие комплексоны - это производные аминополикарбоновых кислот.

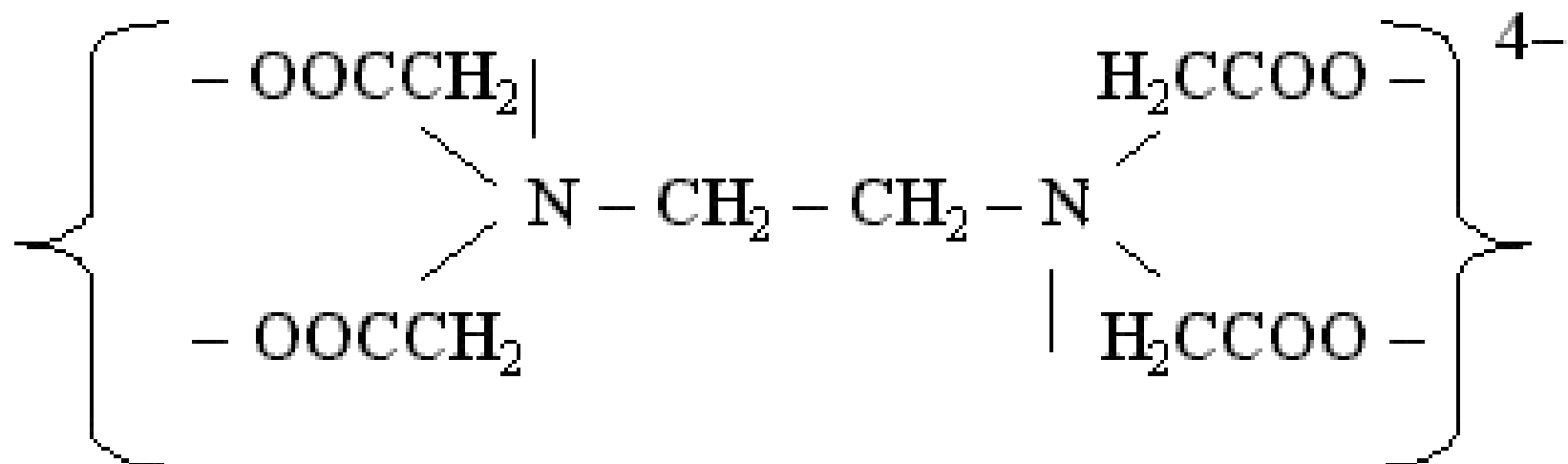
Комплексон I - трехосновная нитрилотриуксусная кислота
(НТА)



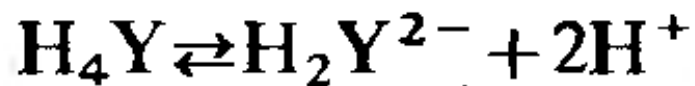
Комплексон II - этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ)



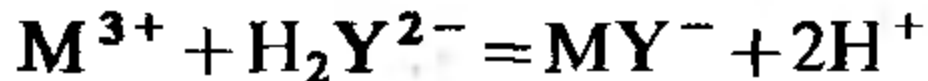
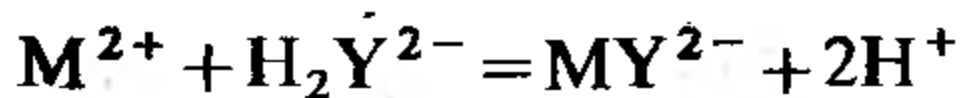
$(H_4Y), Y^{4-}$ - анион

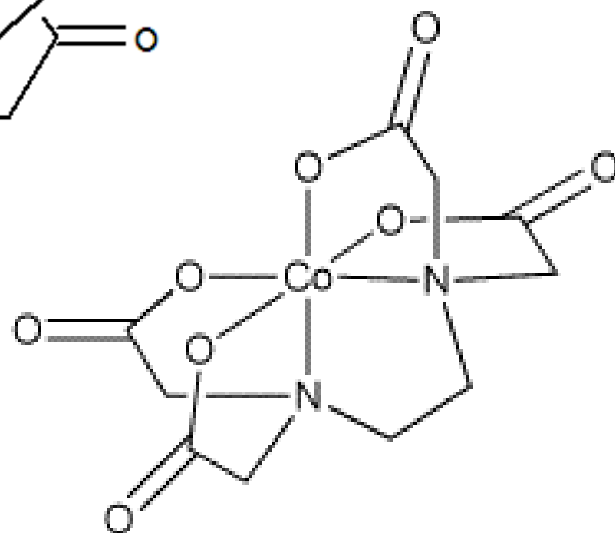
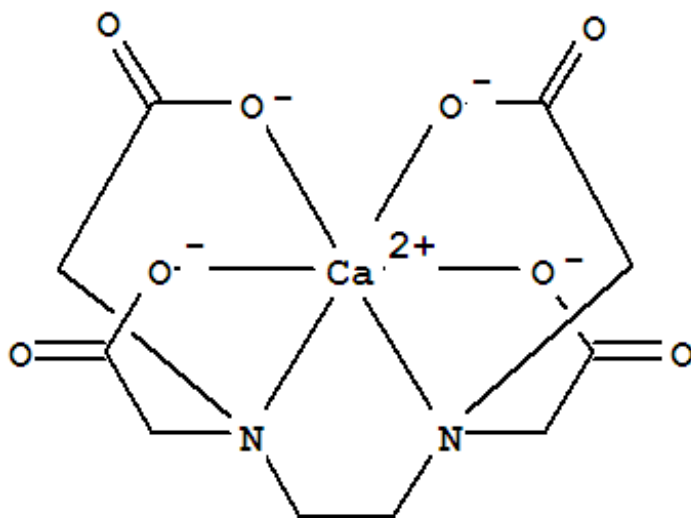
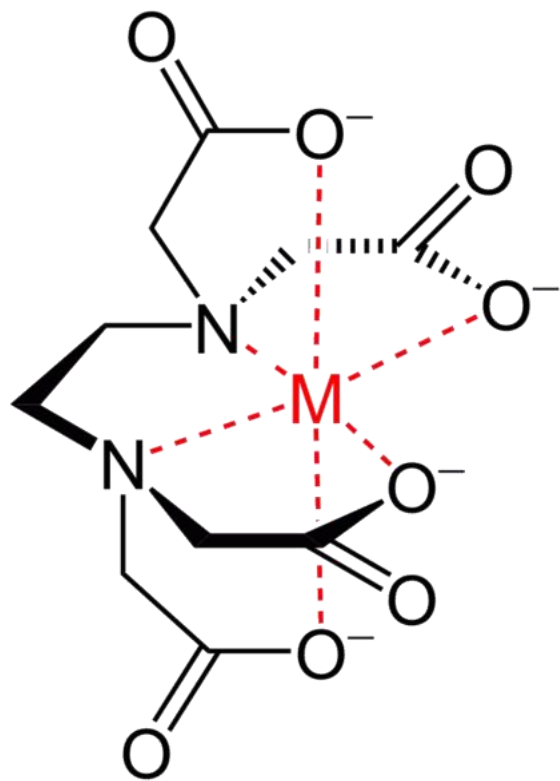
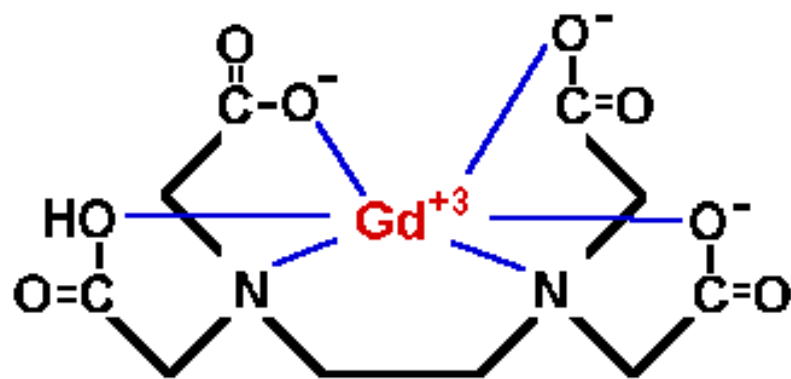
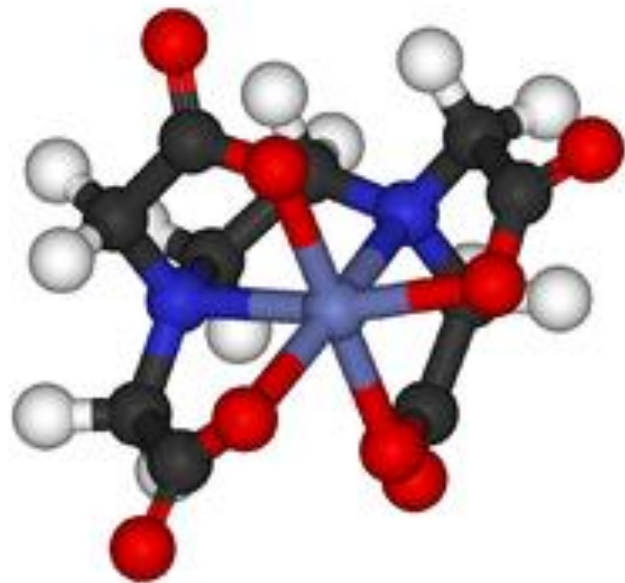


ЭДТУ ведет себя как сильная кислота. При нейтрализации прежде всего отщепляются одновременно два иона водорода и затем последовательно два следующих, что доказывает существование различных ионов:

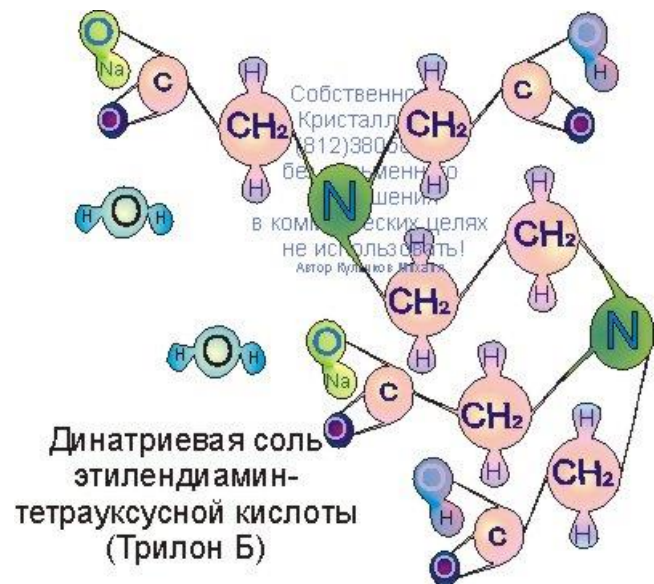
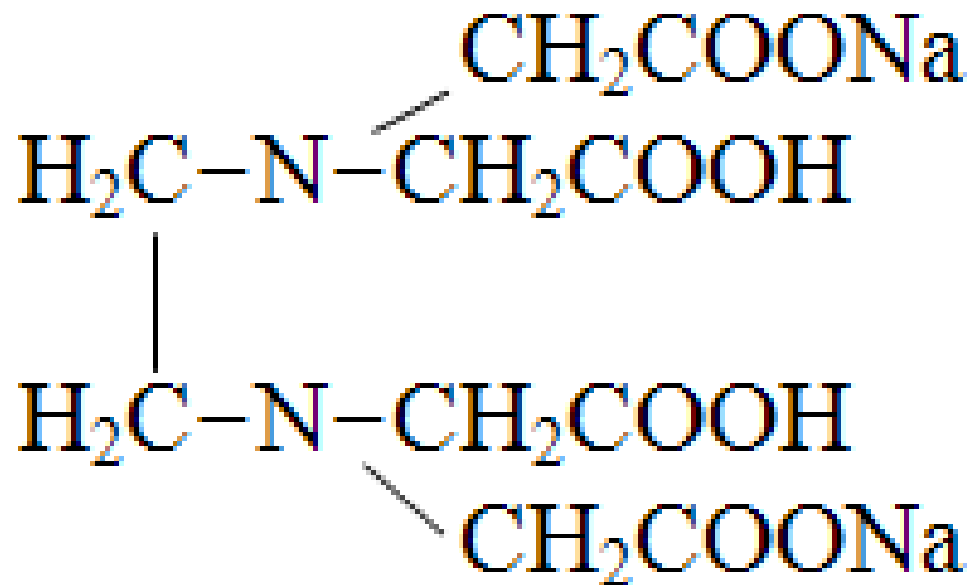


Комплексные соединения двух- и трехзарядных катионов с ЭДТУ имеют клешнеобразное строение соединений.

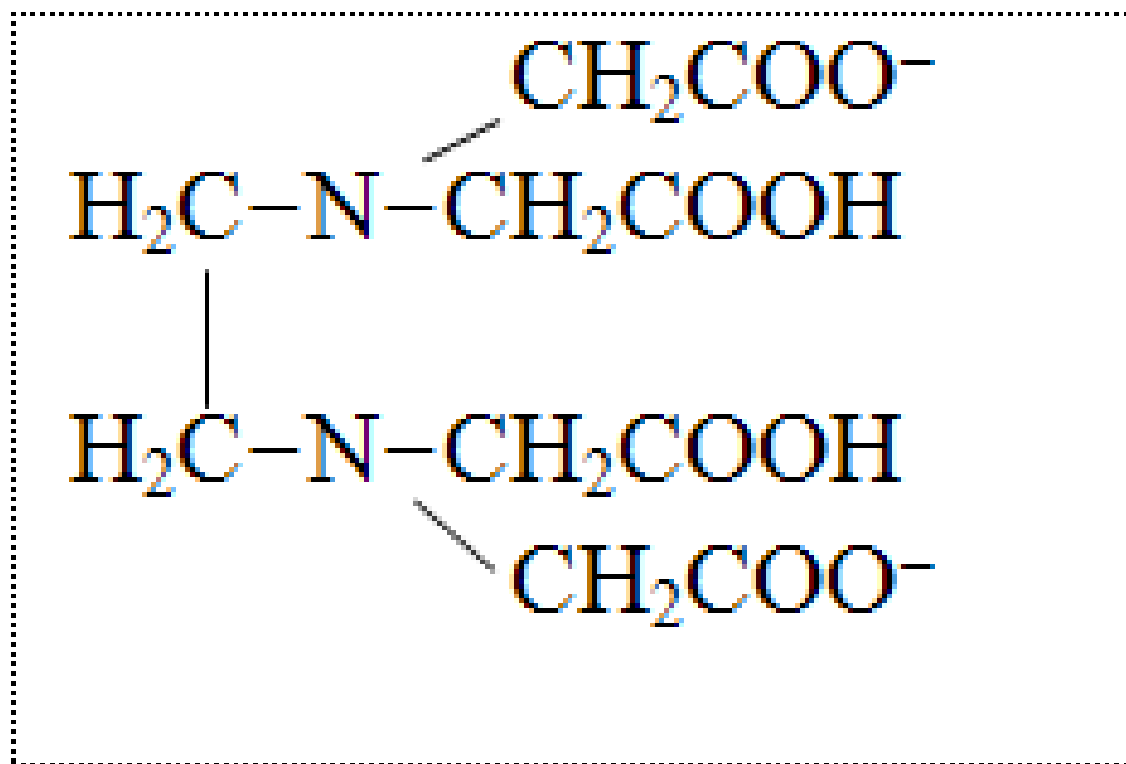




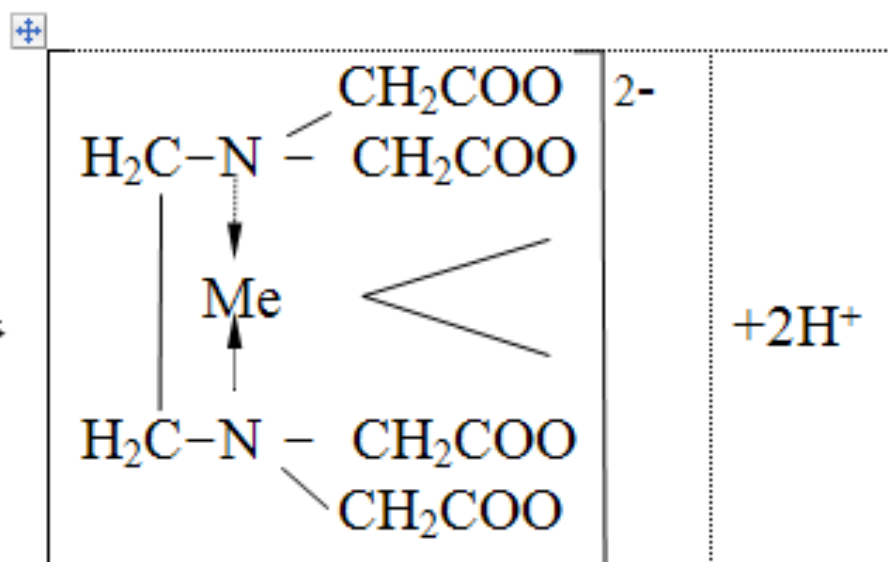
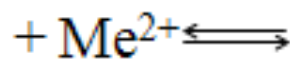
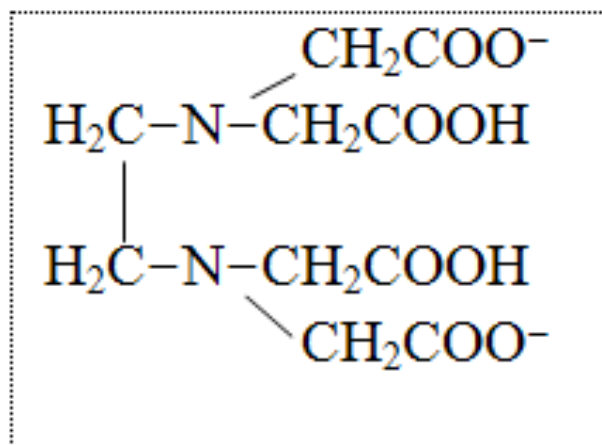
Комплексон III (трилон Б) - динатриевая соль
этилендиаминтетрауксусной кислоты (**ЭДТА**)

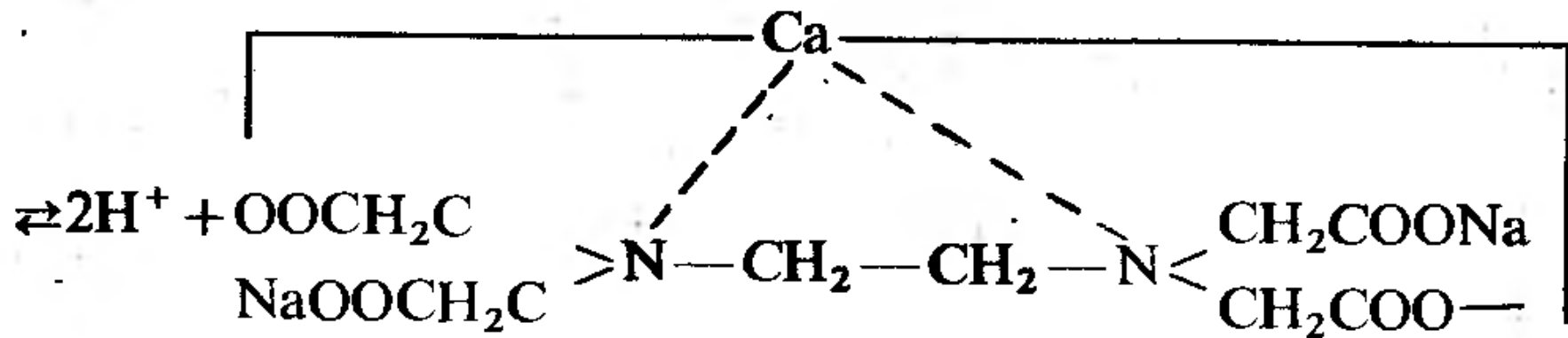
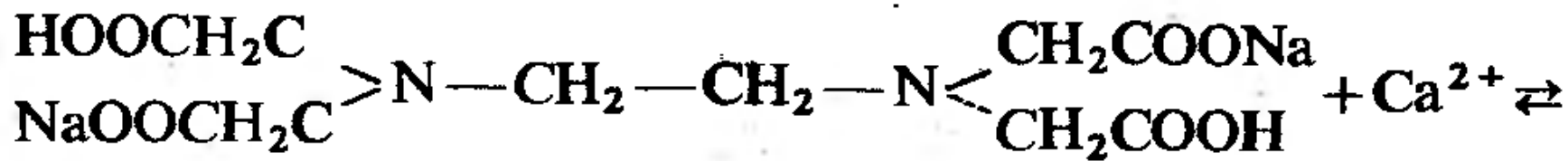


$(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}), \text{H}_2\text{Y}^{2-}$ - анион



При взаимодействии катиона-комплексобразователя с трилоном Б протекает реакция:





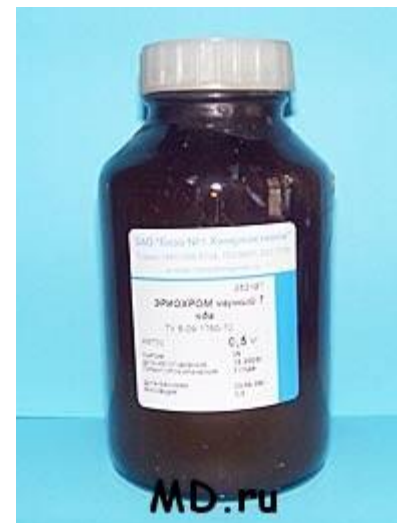
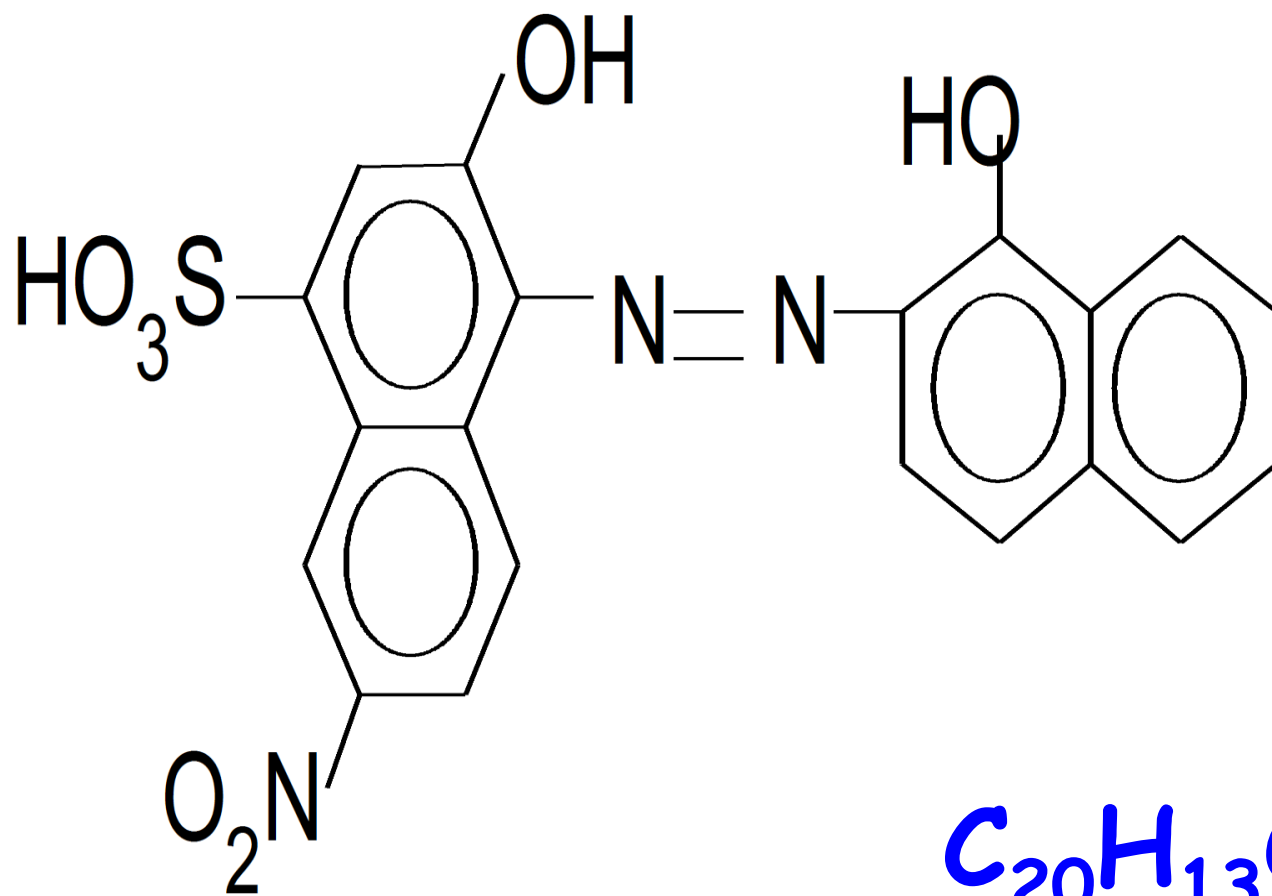
Определение точки эквивалентности

Для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы - органические красители:

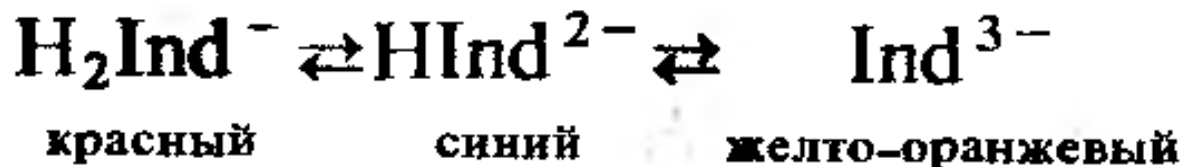
- Кислотный хром темно-синий
- Кислотный хромоген черный специальный (эриохром черный Т, хромоген специальный)
- Мурексид

Индикаторы комплексонометрии образуют с ионами металлов окрашенные комплексные соединения - металл-индикаторы, которые являются менее прочными, чем комплекс этого же металла с титрантом-комплексом.

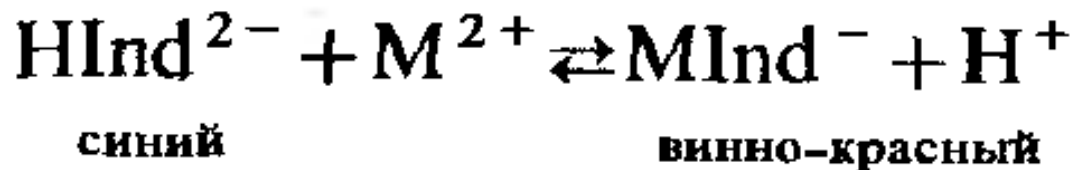
Эриохром черный Т



Индикатор эриохром черный Т имеет в щелочной среде синюю окраску. Он является трехосновой кислотой, которая при диссоциации дает ионы:

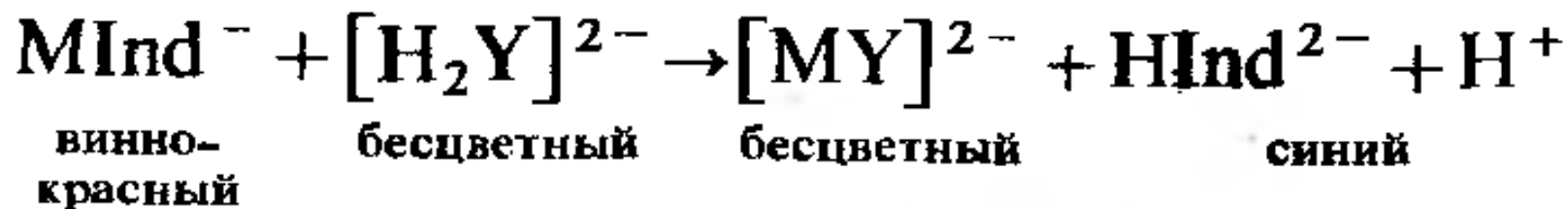


При pH \approx 8-10 ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} и др. образуют с эриохромом черным Т комплексы винно-красного цвета:



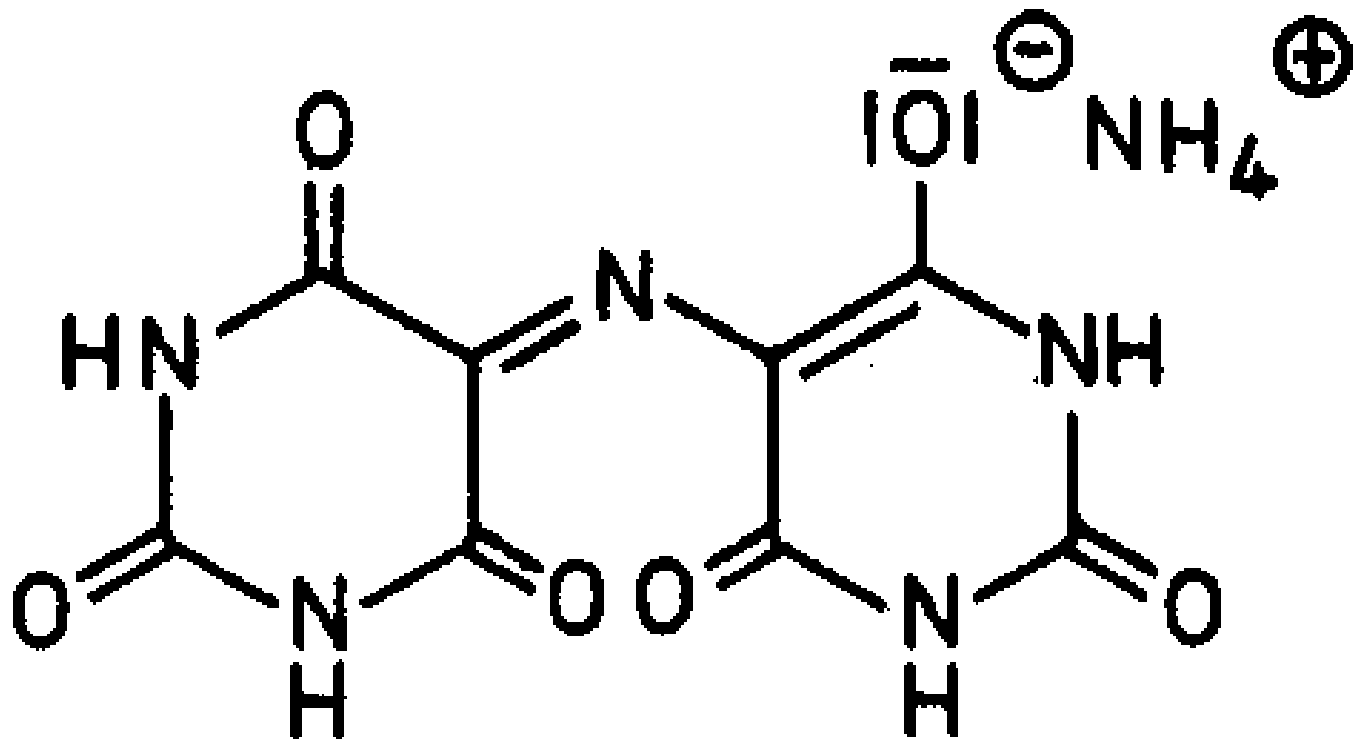
При титровании ЭДТА комплекс $MInd^-$ разрушается. Ионы металла связываются ЭДТА в более прочные комплексные соединения.

Анионы индикатора $HInd^{2-}$ переходят в раствор и окрашивают его в синий цвет:



Окраска раствора четко изменяется в щелочной среде при pH 8-10. В связи с этим титрование проводят в аммонийном буферном растворе ($NH_4OH + NH_4Cl$), который нейтрализует выделяющиеся при реакции ионы водорода.

Мурексид



Методы комплексометрического титрования

```
graph TD; A[Методы комплексометрического титрования] --- B[Прямое титрование]; A --- C[Обратное титрование]; A --- D[Титрование заместителя]; A --- E[Кислотно-основное титрование]; A --- F[Окислительно-восстановительное титрование];
```

Прямое титрование

Обратное титрование

Титрование заместителя

Кислотно-основное
титрование

Окислительно-
восстановительное
титрование

Прямое титрование

1. Титрование проводят в щелочной среде при $\text{pH} \approx 10$ (в присутствии аммонийного буферного раствора).
2. Титруют стандартным раствором ЭДТА.
3. Индикатор - хромоген черный специальный, мурексид.
4. При прямом титровании ЭДТА концентрация определяемого иона постепенно понижается, а около точки эквивалентности очень резко падает. Происходит мгновенное изменение окраски индикатора.
5. Анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе H_2O (dist) до метки, тщательно перемешивают, берут аликвотную часть пипеткой и переносят в коническую колбу для титрования.

Прямым титрованием определяют катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.

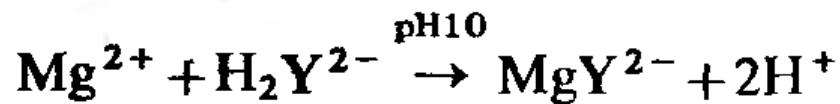
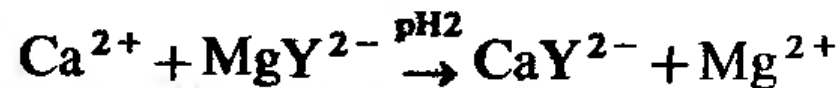
Обратное титрование

1. К аликвотной части анализируемого раствора приливают определенный объем стандартного раствора ЭДТА. Смесь нагревают для завершения процесса комплексообразования, затем охлаждают и титруют стандартным раствором сульфата магния, цинка или другой соли.
2. Точку эквивалентности определяют с помощью соответствующего индикатора.

Применяют, если невозможно определить катионы прямым титрованием, т.к. нет подходящего индикатора или комплексообразование протекает медленно.

Титрование заместителя

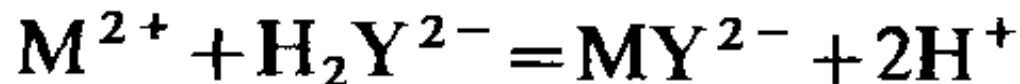
1. Основано на том, что ионы магния образуют с ЭДТА менее устойчивое комплексное соединение, чем большинство других катионов.
2. Анализируемый раствор, например соли кальция, смешивают с магниевым комплексом, при этом происходит реакция обмена. Выделяющиеся магниевые ионы оттитровывают стандартным раствором ЭДТА:



3. Ионы кальция образуют с ЭДТА более устойчивое комплексное соединение, чем ионы магния, поэтому равновесие реакции сдвигается вправо с образованием комплекса CaY^{2-} .
4. По окончании реакции вытеснения ионов магния их оттитровывают стандартным раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т.
5. Затем рассчитывают содержание ионов кальция в исследуемом растворе.

Кислотно-основное титрование

1. При взаимодействии комплексона с солями металлов выделяется определенное количество эквивалентов ионов водорода, которое оттитровывают щелочью в присутствии кислотно-основного индикатора.

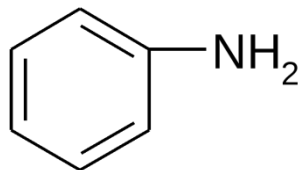


Метод применяют для быстрого определения двухвалентных металлов (Cu, Cd, Hg, Pb, Co, Ni, Mn) и редкоземельных элементов.

Окислительно-восстановительное титрование

1. При наличии окислительно-восстановительных процессов применяют окислительно-восстановительные индикаторы или определяют точку эквивалентности инструментальными методами.
2. Окислительно-восстановительные индикаторы:
 - вариаминовый синий

индофенол



диметилнафтидин

