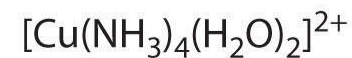
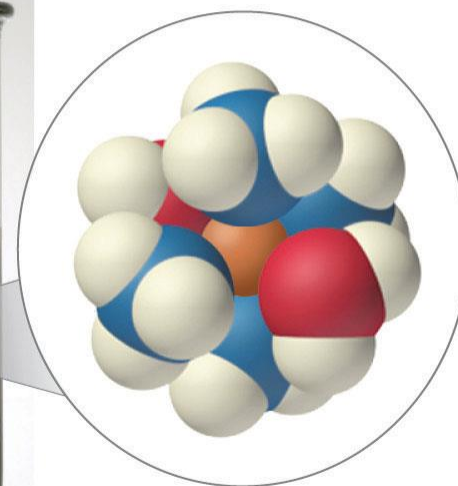
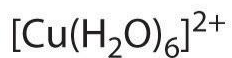
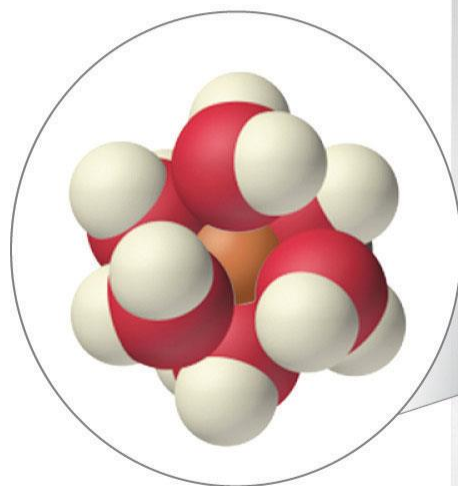


РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ КОМПЛЕКСИ

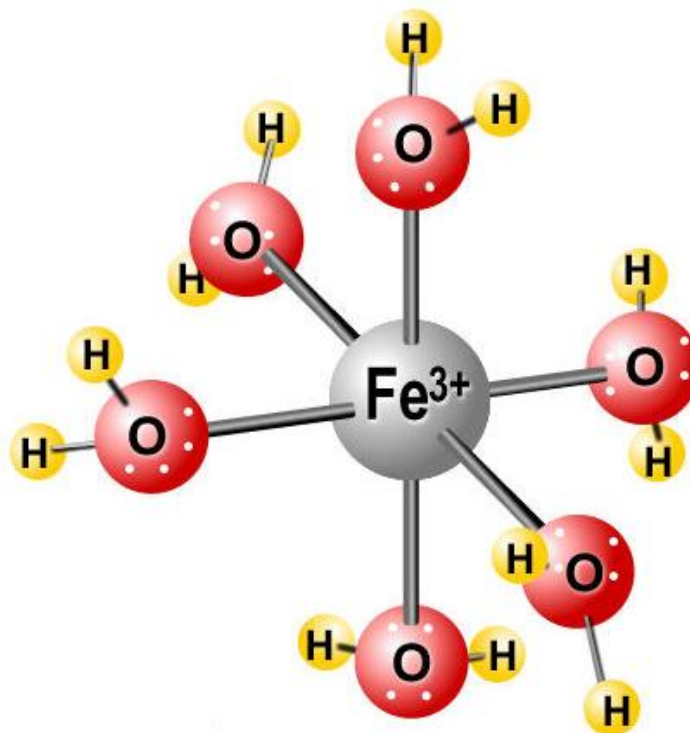
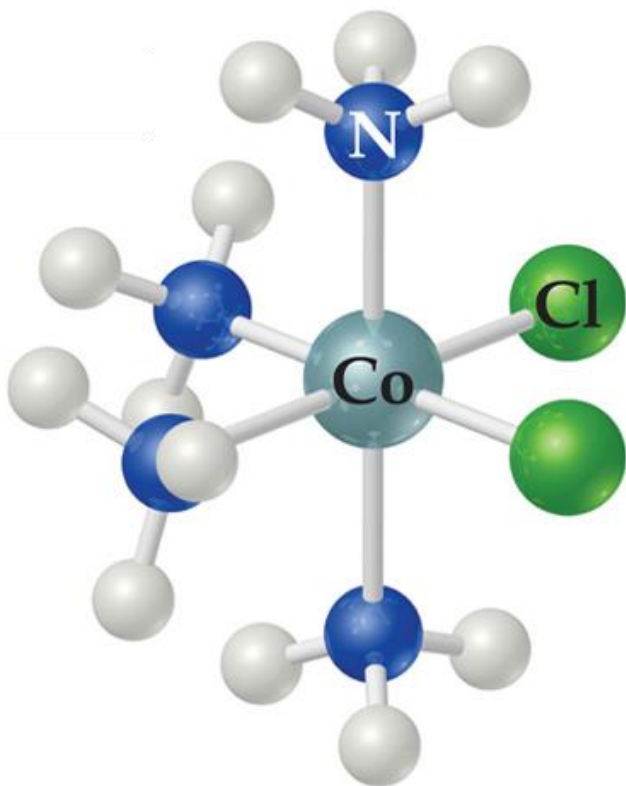


РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ ИЛИ КООРДИНАЦИОНИ СОЕДИНЕНИЈА

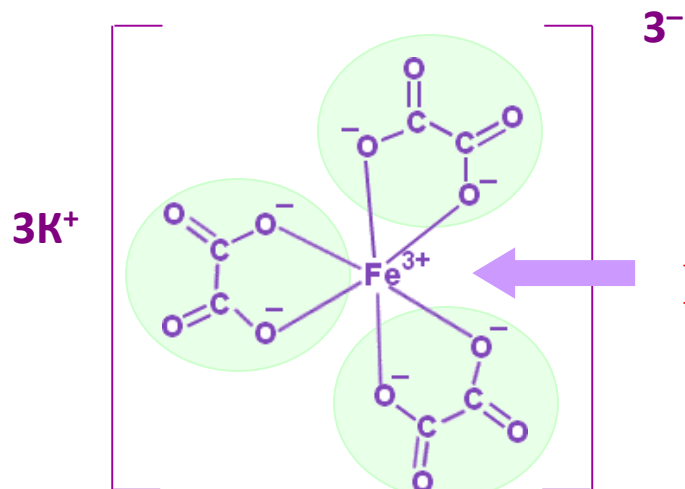


се формираат при реакции на металните јони со молекули или јони кои имаат слободни електронски парови



РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ ИЛИ КООРДИНАЦИОНИ СОЕДИНЕНИЈА



→ се формираат при реакции на металните јони со молекули или јони кои имаат слободни електронски парови

МЕТАЛЕН ЈОН (M)

т.н. централен јон или комплексообразувач



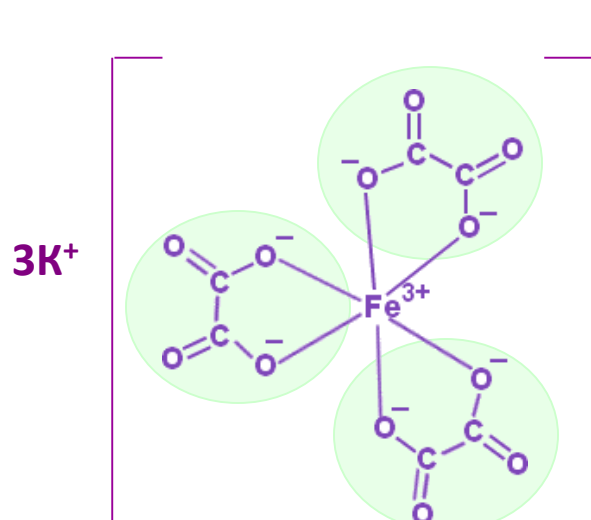
ЛИГАНДИ (L)

молекули или јони, способни да дадат електронски парови (лат. ligare - врзува)



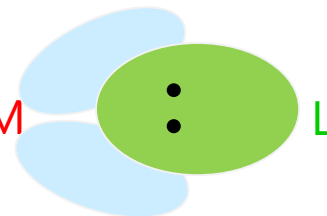
РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ ИЛИ КООРДИНАЦИОНИ СОЕДИНЕНИЈА

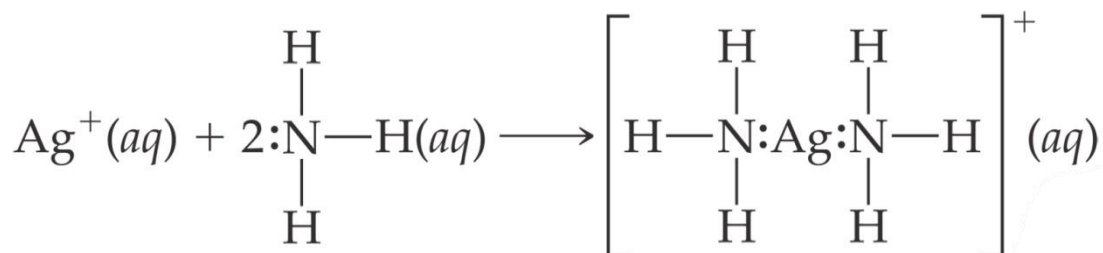


3^- **МЕТАЛЕН ЈОН (M)** $\Rightarrow$ **акцептор** на електронски пар
– Lewis-ова **киселина**

**ПОЛАРНА
КОВАЛЕНТНА
ВРСКА**



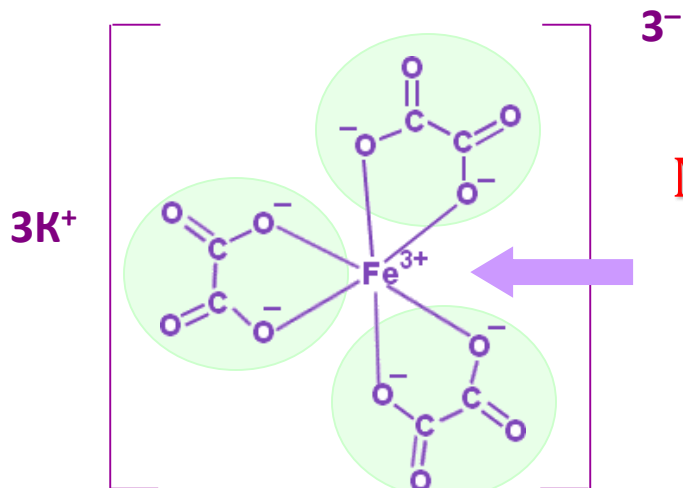
ЛИГАНДИ (L) $\Rightarrow$ **донор** на електронски пар
– Lewis-ова **база**



РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ ИЛИ КООРДИНАЦИОНИ СОЕДИНЕНИЈА

се формираат при реакции на металните јони со молекули или јони кои имаат слободни електронски парови



МЕТАЛЕН ЈОН (M)

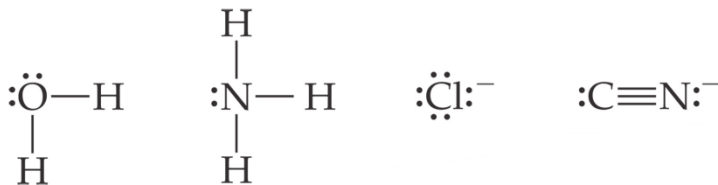
т.н. централен јон или комплексообразувач

➤ преоден метал (M): Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Cr, Zn, V, Mo, W, Pt, Ti, Ag, Hg и др.

ЛИГАНДИ (L)

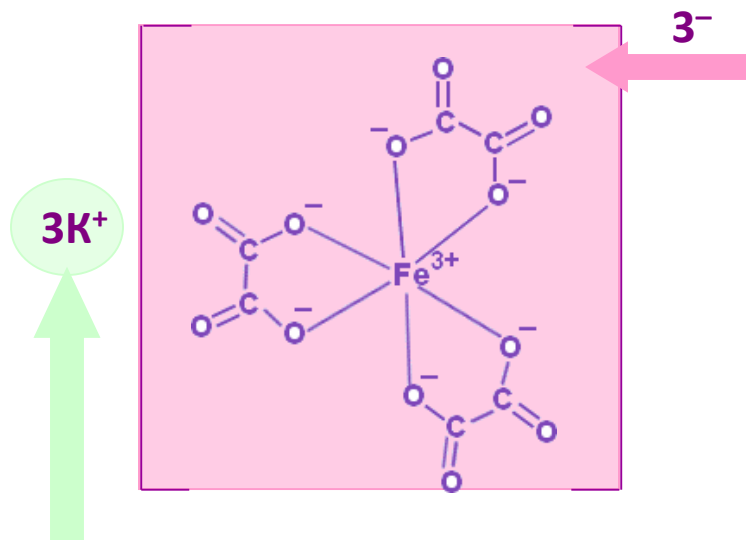
молекули или јони, способни да дадат електронски парови (лат. ligare - врзува)

јони: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , $S_2O_3^{2-}$
неутрални молекули: NH_3 , H_2O , CO , и NO



РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

МЕТАЛНИ КОМПЛЕКСИ ИЛИ КООРДИНАЦИОНИ СОЕДИНЕНИЈА

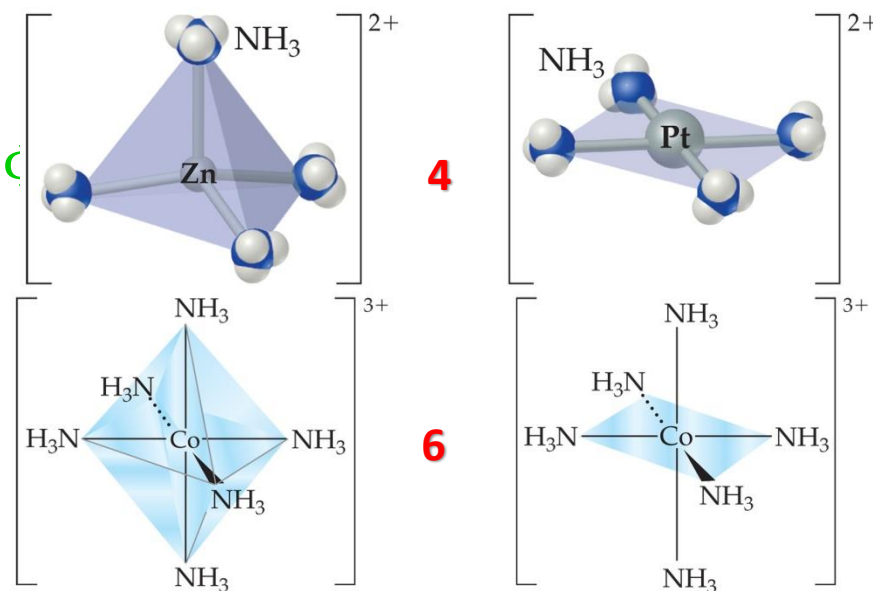


НАДВОРШНА КООРДИНАЦИОНА СФЕРА
(електростатски дејства)

- ✓ најчесто: 4 и 6
- ✓ ретко 2 и 8
- ✓ многу ретко 3, 5, 7, 8, 9 и 10

ВНАТРЕШНА КООРДИНАЦИОНА СФЕРА

максималниот број на лиганди во внатрешната сфера (доколку секој лиганд гради една хемиска врска со централниот јон) се означува како **координационен број**



РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

Реакцијата помеѓу металниот јон M и лигандот L може да се прикаже со следната равенка:



Во растворот секогаш постојат само хидратизирани метални јони,

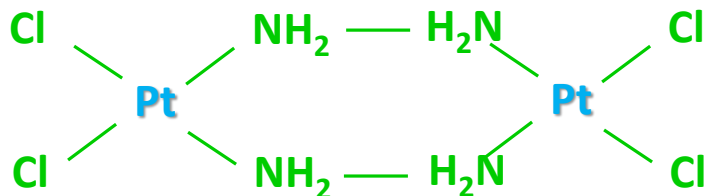
⇒ па затоа реакцијата на градење комплекси претставува **заменување** на молекулите на растворувачот, **вода**, од хидратизираниот метален јон, со други молекули или јони, т.е. **лиганди**



КОМПЛЕКСИТЕ може да бидат:

✓ **Мононуклеарни** (ML_n) – со **еден** координационен центар
на пр. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

✓ **Полинуклеарни** (M_mL_n) – повеќе од еден координационен центар



РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

ЛИГАНДИТЕ може да бидат:

✓ **МОНОДЕНТАТНИ**

⇒ заземаат едно координационо место преку една електрон-донорна група:

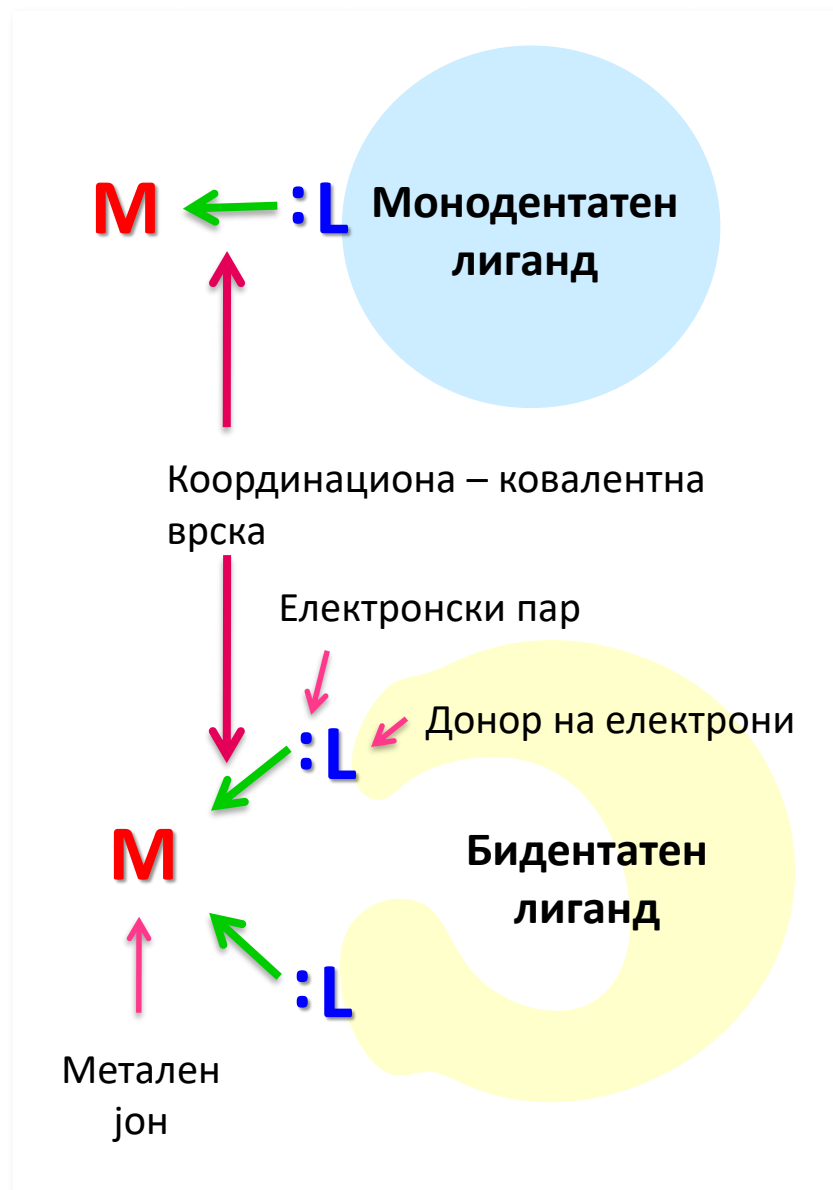
Пр. H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , CO и др.

✓ **ПОЛИДЕНТАТНИ**

⇒ заземаат две или повеќе координативни места

✓ бидентатни, тридентатни, тетрадентатни...

Пр. SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ и др.



РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

✓ ПОЛИДЕНТАТНИ

⇒ **ззземаат** две или повеќе координативни места

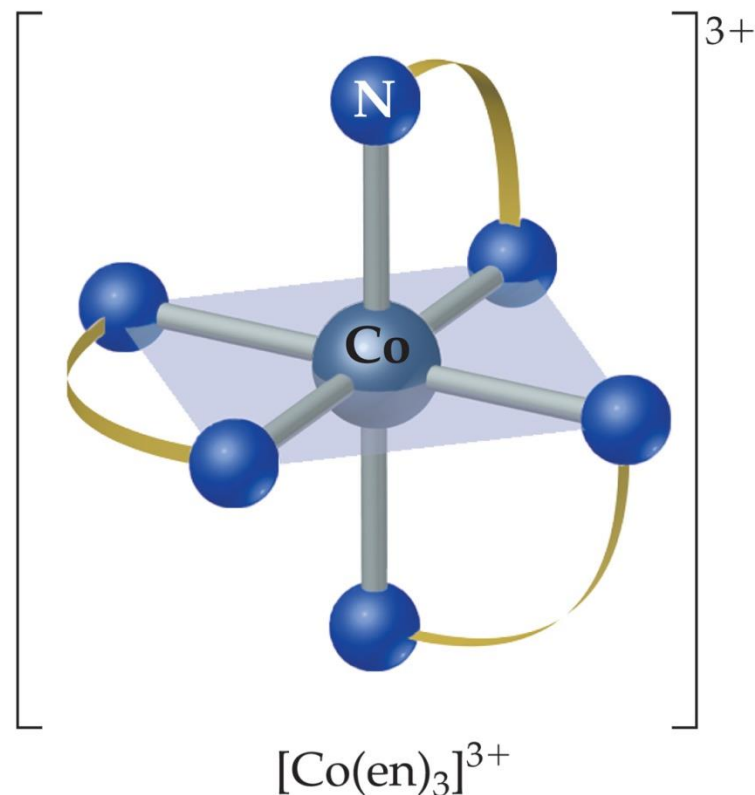
✓ бидентатни, тридентатни, тетрадентатни...

Пр. SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ и др.

(en) – етил амин ⇒ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

⇒ **секој** атом на **N** е донор на електрони

⇒ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ е бидентатен лиганд



РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

ХЕЛАТНИ КОМПЛЕКСИ или **ХЕЛАТИ** – комплекси со прстенеста структура

⇒ се добиваат со поврзување на полидентатните лиганди (хелатни реагенси) со металниот јон M

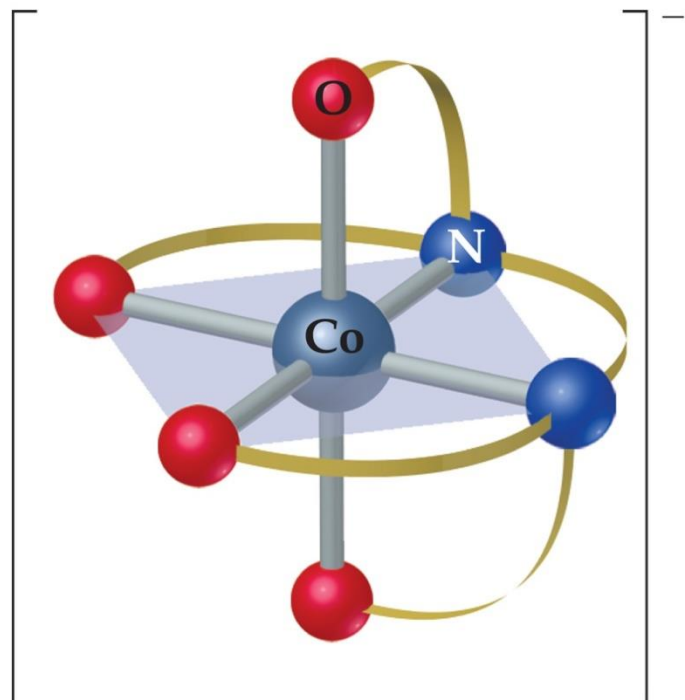
од грчкиот збор “hele”- клешти

⇒ Значи металниот јон во овие комплекси е вкештен од лигандот, и затоа хелатните комплекси имаат **голема стабилност**

Со зголемување на полидентатниот карактер на лигандите бројот на врзани лиганди за металниот јон се намалува

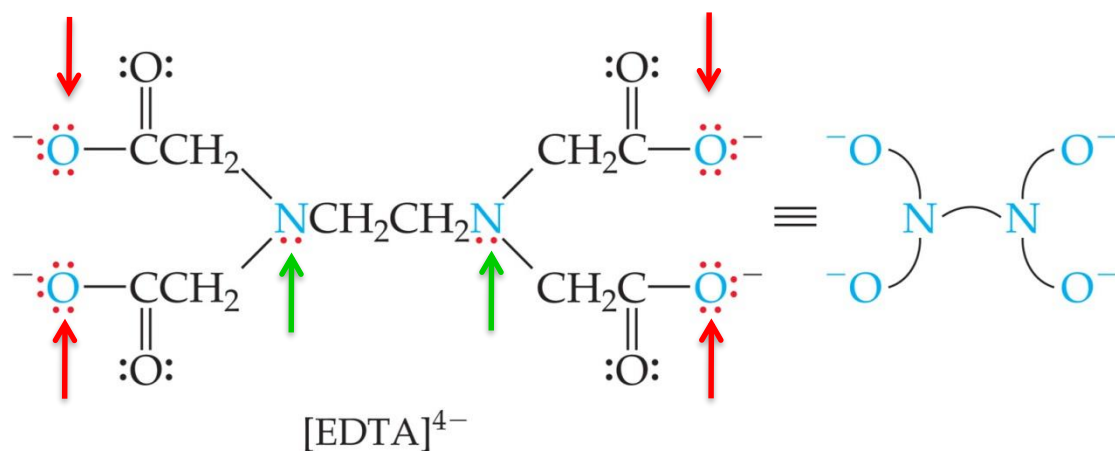
Така повеќето тетрадентатни и хексадентатни лиганди со металните јони градат хелати со стехеометриски состав **1:1**.

РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ



CoEDTA⁻

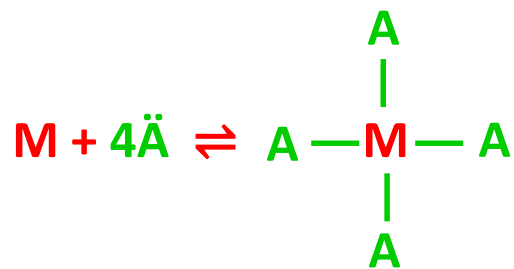
Етилендиамин тетраацетат (EDTA) има 6 атоми кои се однесуваат како донори на електрони



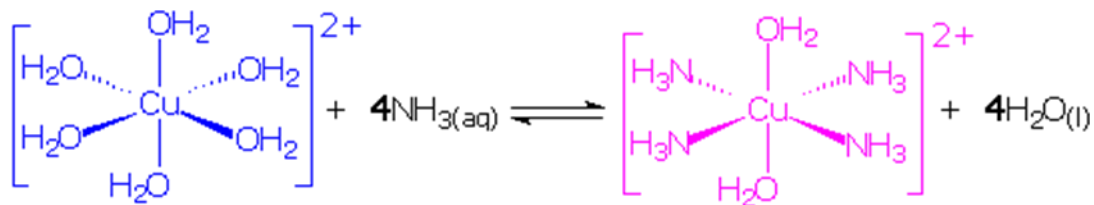
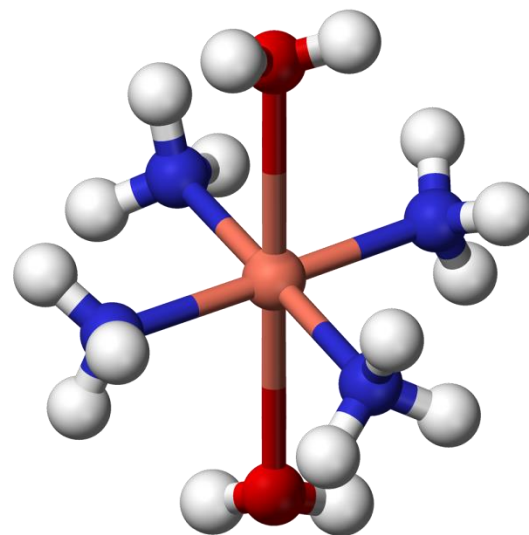
Го заобиколуваат
централниот атом како
октопод

ПРИМЕРИ:

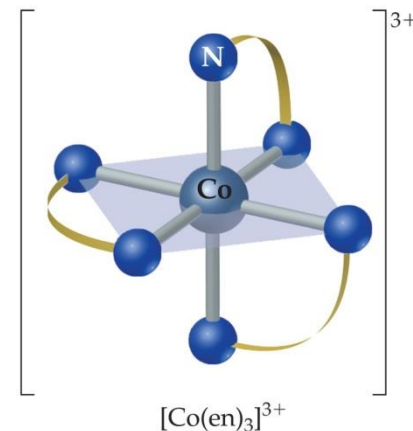
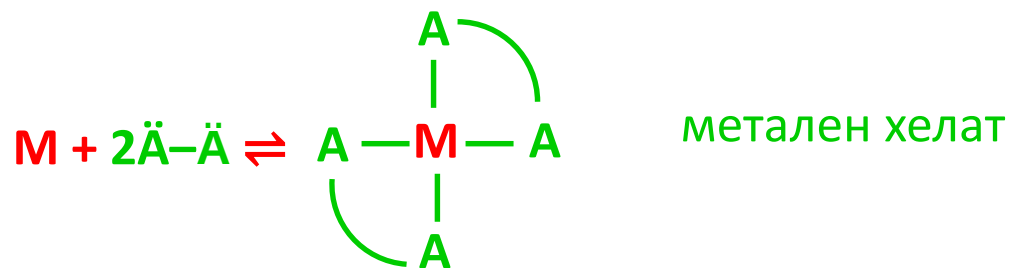
- Ако металниот јон M е со координационен број **4**, лигандот L е монодентатен (со еден донорен атом $\ddot{A}$) се добива:



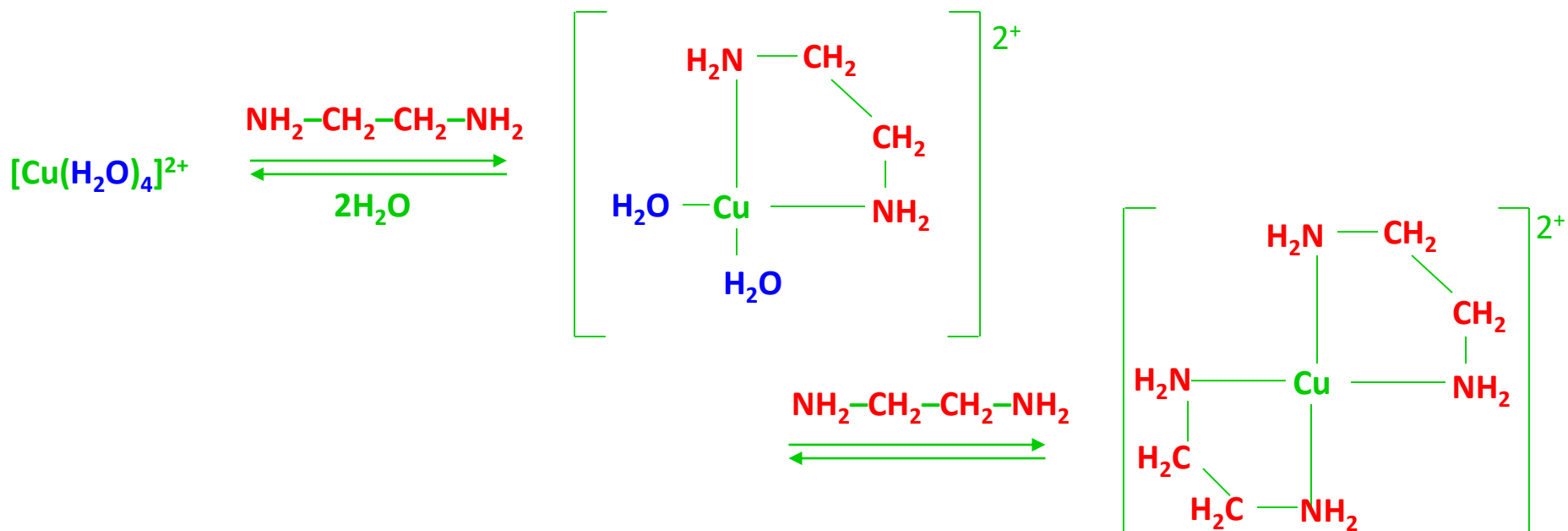
метален комплекс



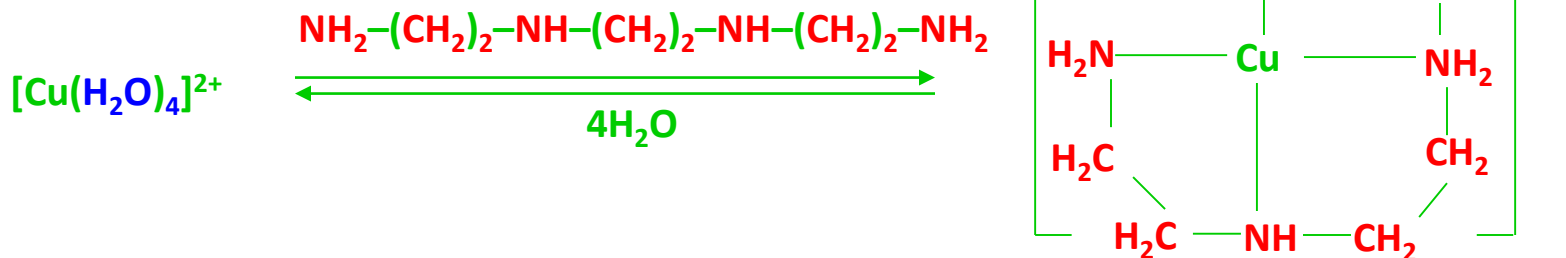
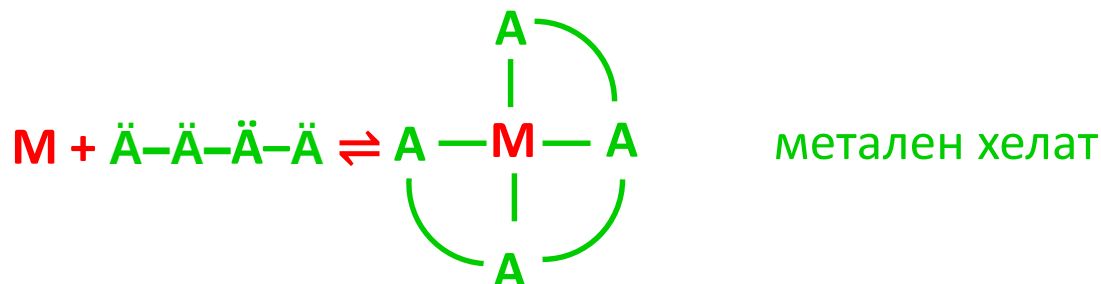
2. Ако металниот јон M е со координационен број **4**, а лигандот L е бидентатен (со два донорни атоми $\ddot{A}-\ddot{A}$) се добива:



Наместо NH_3 , како лиганд се употребува етилендиамин ($NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$)



3. Ако металниот јон **M** е со координационен број **4**, а лигандот **L** е тетрадентатен (со два донорни атоми **Ä-Ä-Ä-Ä**) се добива:



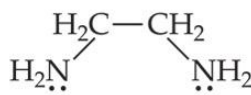
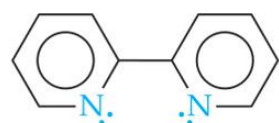
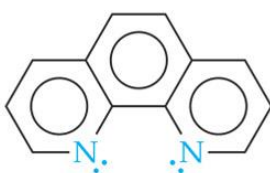
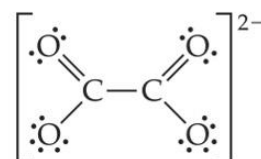
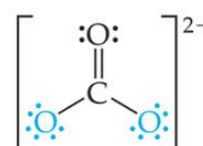
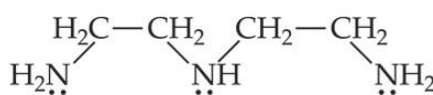
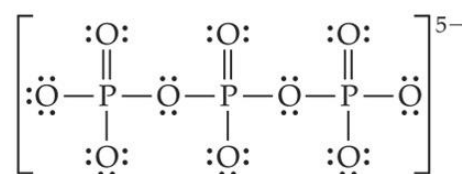
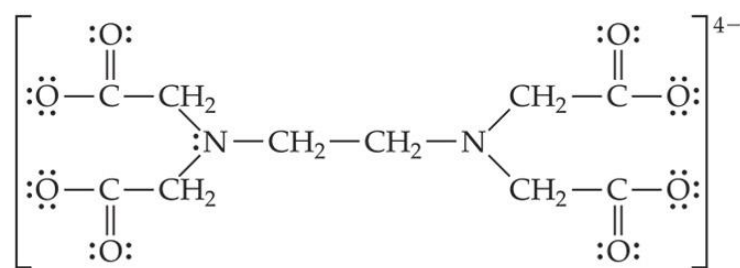
Стабилноста на хелатните комплекси ќе биде поголема колку што е поголем бројот на прстени по молекула лиганд.

На стабилноста влијае и бројот на атоми во еден прстен

≤ 4 или **≥ 7**

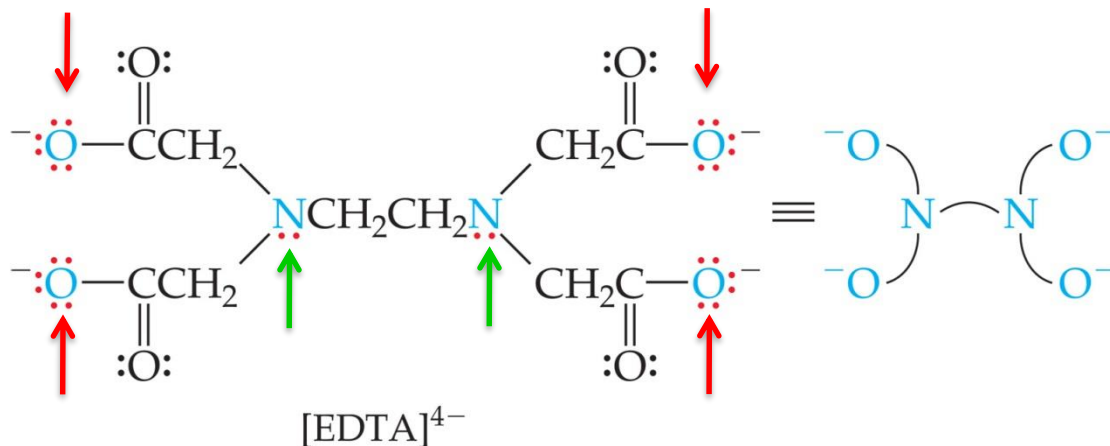
- Веројатноста да се затвори прстенот се намалува
- Најстабилни се прстените со 5 членови, а потоа оние со 6

РЕАКЦИИ НА ГРАДЕЊЕ НА КОМПЛЕКСИ

Ligand Type	Examples				
Monodentate	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ Water	$:\ddot{\text{F}}:^- \text{ Fluoride ion}$	$[\text{C}\equiv\text{N}:]^- \text{ Cyanide ion}$	$[\ddot{\text{O}}-\text{H}]^- \text{ Hydroxide ion}$	
	$:\text{NH}_3 \text{ Ammonia}$	$:\ddot{\text{Cl}}:^- \text{ Chloride ion}$	$[\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}:]^- \text{ Thiocyanate ion}$ [or]	$[\ddot{\text{O}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}:]^- \text{ Nitrite ion}$ [or]	
Bidentate					
	Ethylenediamine (en)	Bipyridine (bipy)	Ortho-phenanthroline (o-phen)	Oxalate ion	Carbonate ion
Polydentate					
	Diethylenetriamine	Triphosphate ion			
					
	Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA ⁴⁻)				

ЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРАОЦЕТНА КИСЕЛИНА (EDTA)

EDTA – аминокарбоксилна киселина



ЛУИСОВА КИСЕЛИНА

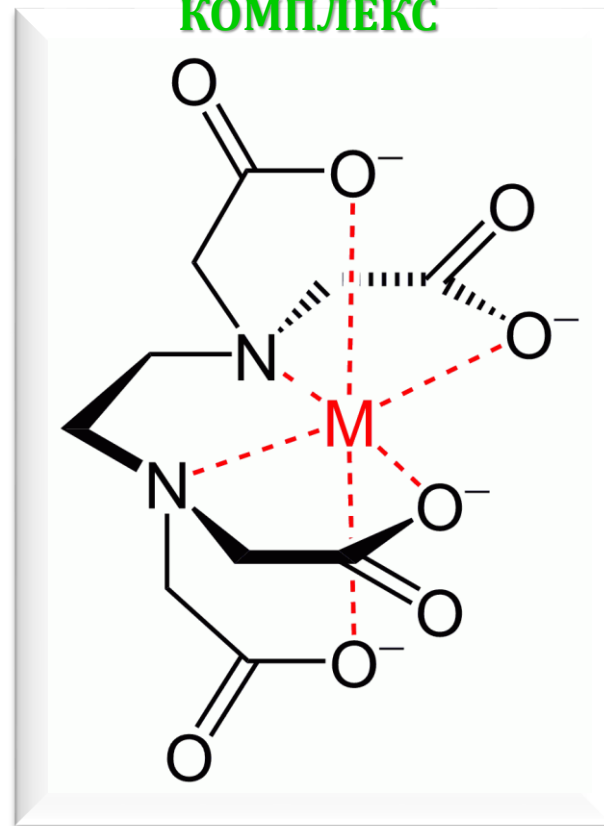
✓ **6** сврзувачки места

✓ **4** карбоксилни групи и

✓ **2** две амино групи

➤ кои даваат вкупно **шест двојки** електрони

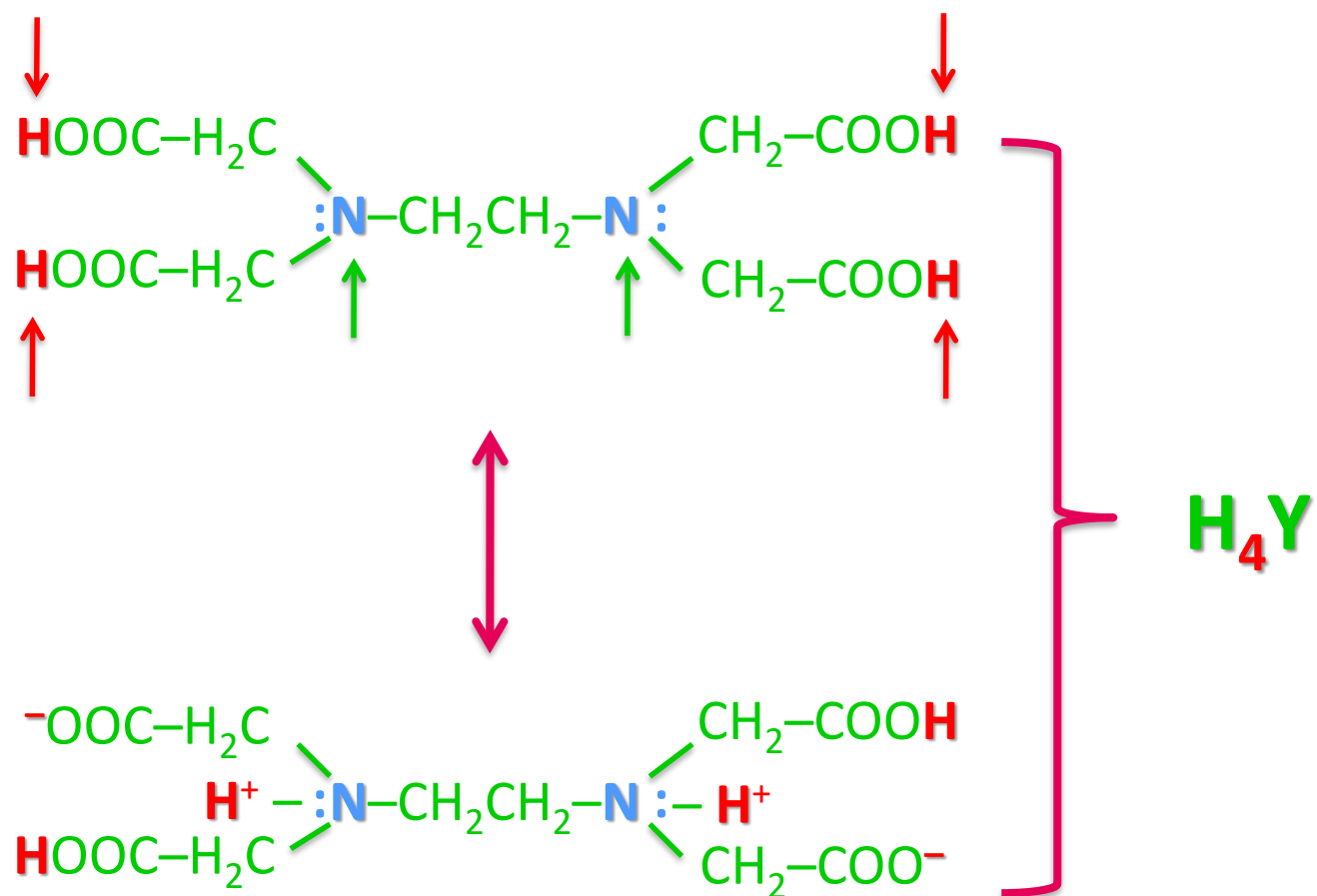
**МЕТАЛ-ЛИГАНДЕН
КОМПЛЕКС**



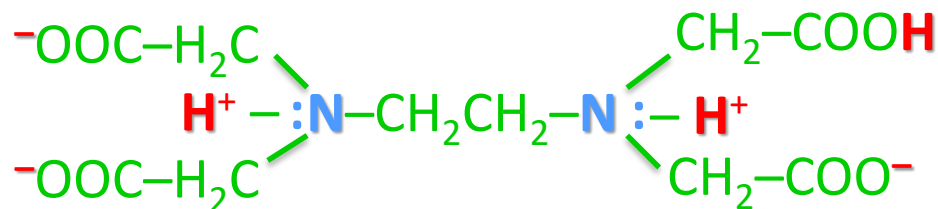
EDTA формира структура на „кафез“ околу металниот јон

МНОГУ СТАБИЛЕН

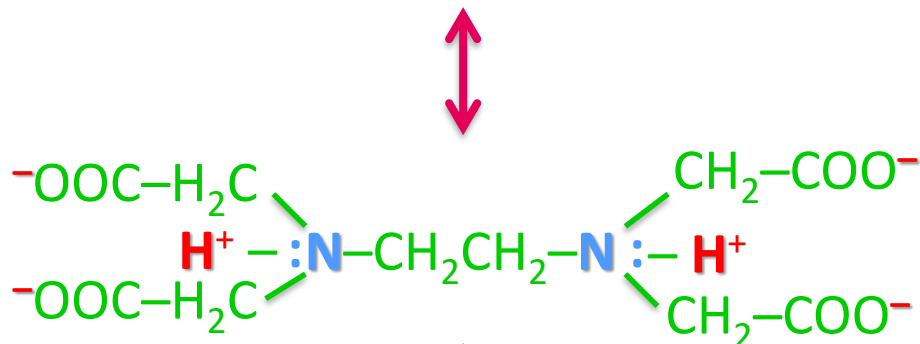
EDTA – аминокарбоксилна киселина



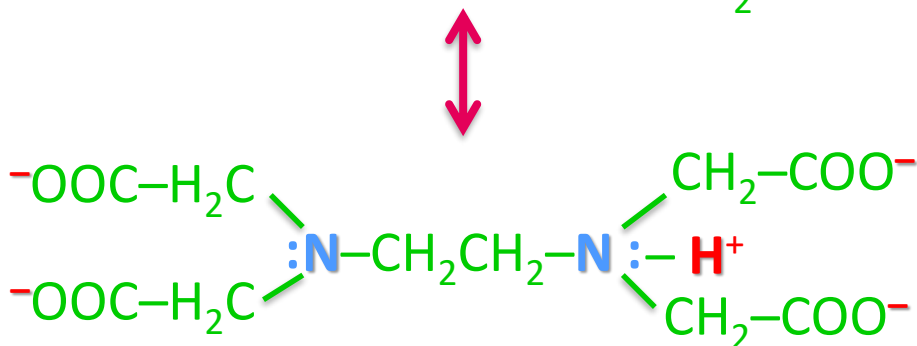
EDTA – аминокарбоксилна киселина



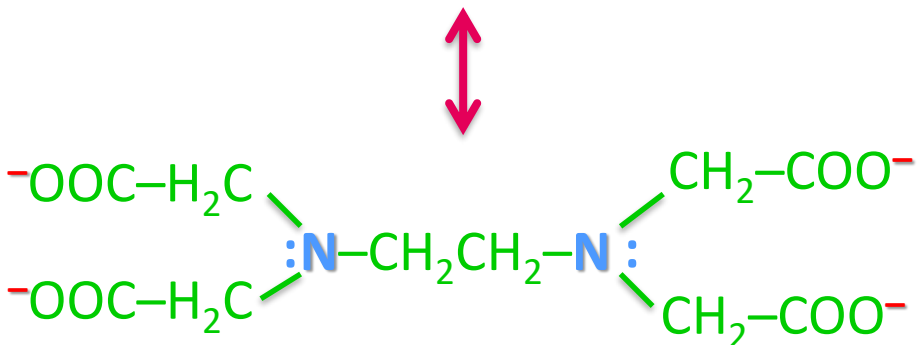
$$K_1 = 1,02 \times 10^{-2}$$



$$K_2 = 2,14 \times 10^{-3}$$



$$K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$$



$$K_4 = 5,5 \times 10^{-11}$$

Комплексометриски титрации

➤ 1850 год. – Либиг прв пат ги применил титрациите базирани на реакции на комплексирање кои што се темелат на образување метал–лиганд комплекс



се однесувале на определување на цијаниди и хлориди со Ag^+ и Hg^{2+} , како титранти

ПРОБЛЕМ

Користењето монодентатни лиганди (Cl^- и CN^-), ја ограничувало примената на **комплексометриските титрации** на метали што формираат само еден стабилен комплекс, како $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ и HgCl_2 .

Други потенцијални метал–лигандни комплекси, како што е CdI_4^{2-} , не се аналитички применливи поради последователно формирање серија метални комплекси (CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- и CdI_4^{2-}), што доведува со слабо дефинирана завршна точка.

Комплексометриски титрации

1946 год. – Шварценбах (Schwarzenbach) ја зголемил применливоста на комплексометриските титрации со примена на **аминокарбоксилните киселини** како **повеќедентатни** лиганди што **формираат стабилен 1:1 комплекс** со метален јон



Од 1946 год. – датира **првата примена на EDTA** како титрант кога Шварценбах вовел металохромни бои како визуелни индикатори за означување на З.Т. во комплексометриската титрација.

Криви на титрација

График што го покажува текот на титрацијата како функција од волуменот на додадениот титрант



графикот ја претставува зависноста на **pM = -log[M]** како функција од додадениот **волумен на титрантот**

УНИДЕНТАТНИ ЛИГАНДИ

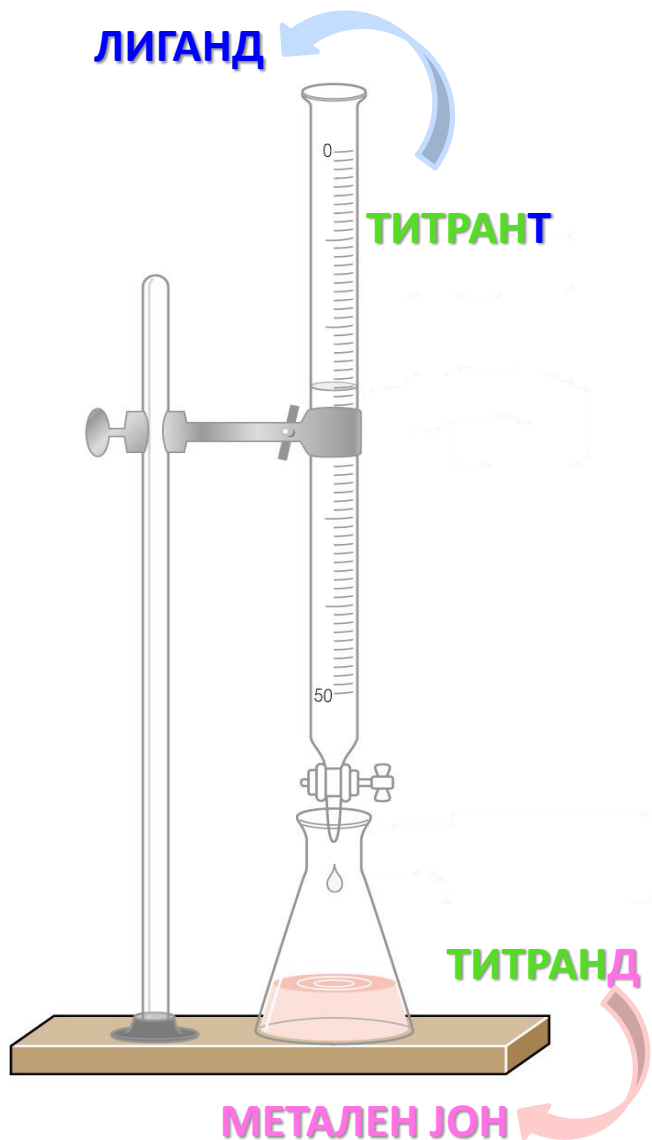
- ✓ слаба стабилност на комплексите и
- ✓ нејасна З.Т.

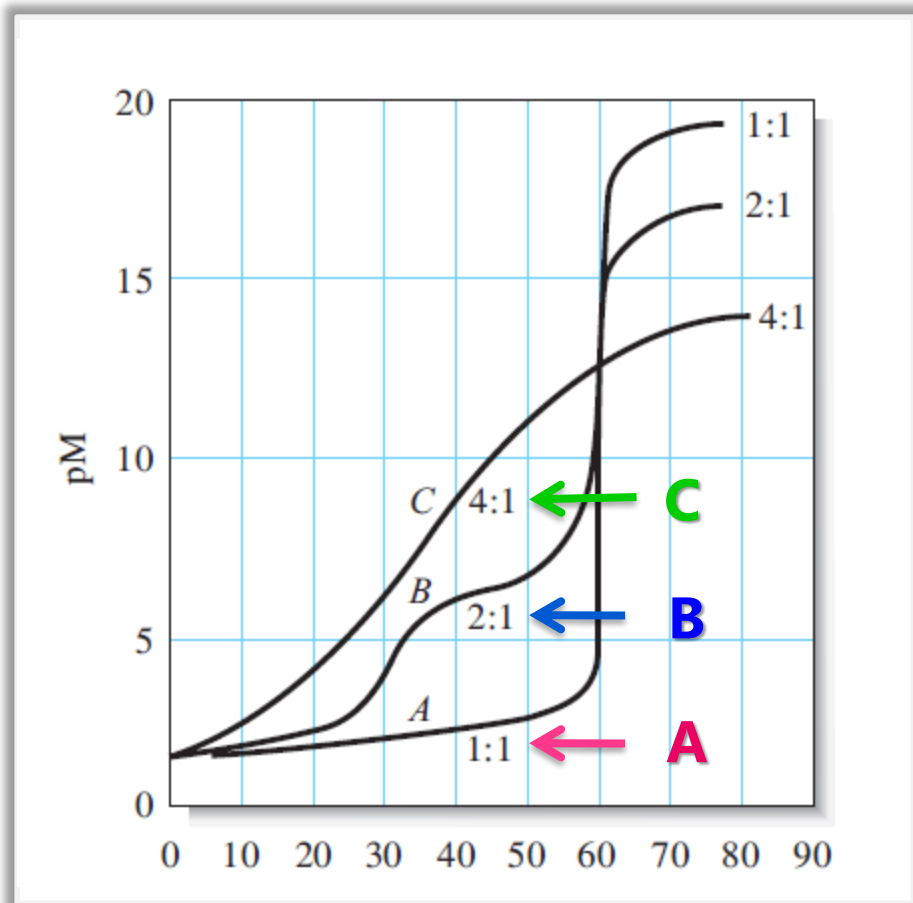
➔ при реагирање со металните јони **не реагираат** во еден степен, туку вклучуваат повеќе интермедиерни хемиски видови

ПОЛИДЕНТАТНИ ЛИГАНДИ

особено тие со 4 или 6 донорни групи

- ✓ реагираат со катјоните покомпактно и така се добива **остра** З.Т.
- ✓ реагираат со металните јони само во една директна реакција





крива со многу поостра З.Т. се добива
ако реакцијата се одвива во **еден** степен

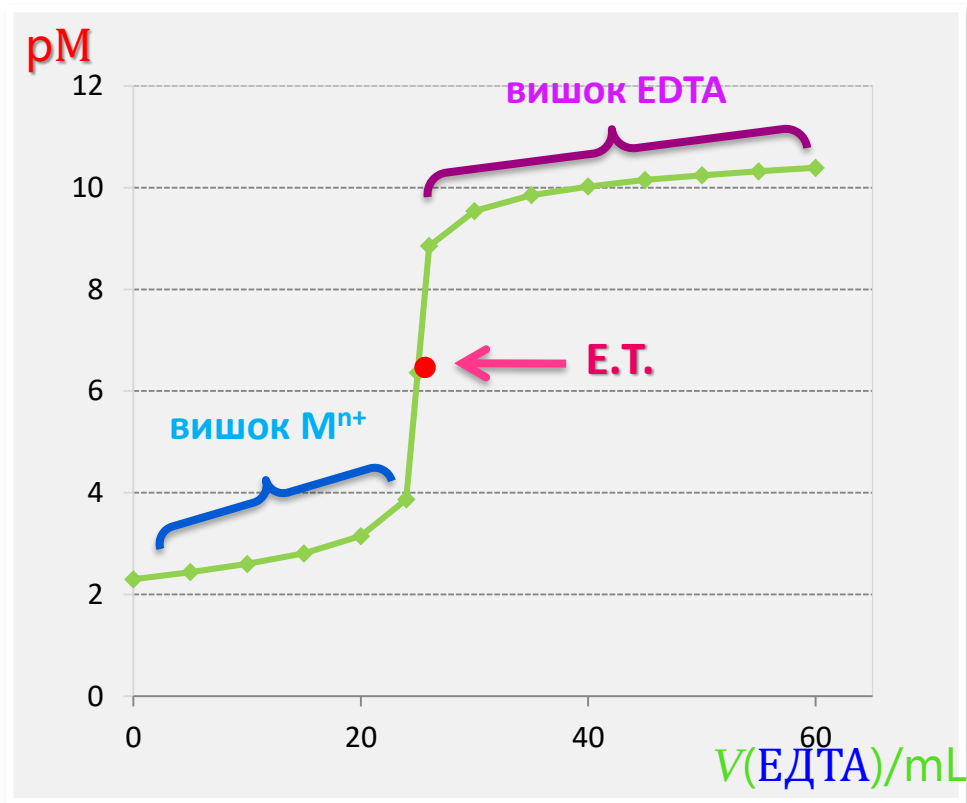
A: $M + L \rightleftharpoons ML \quad K_1=10^{20}$
 M – со координационен бр. 4
 L – тетрадентатен лиганд
 ML се формира во **1** степени

B: $M + L \rightleftharpoons ML \quad K_1=10^{12}$
 $ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad K_2=10^8$
 L – бидентатен лиганд
 ML_2 се формира во **2** степени

C: $M + L \rightleftharpoons ML \quad K_1=10^8$
 $ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad K_2=10^6$
 $ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \quad K_3=10^4$
 $ML_3 + L \rightleftharpoons ML_4 \quad K_4=10^2$
 L – монодентатен лиганд
 ML_4 се формира во **4** степени

➤ Кумулативна $\beta = 10^{20}$

1. Да се скицира кривата на титрација ако 50,00 mL раствор од Ca^{2+} со концентрација 0,005 mol/L се титира со EDTA со концентрација 0,010 mol/L при pH=10.



РЕГИОН 1

- ✓ вишок на M^{n+}
- ✓ $[\text{M}^{n+}]$ е еднаква на конц. на неизреагиран метал M^{n+} .

РЕГИОН 2

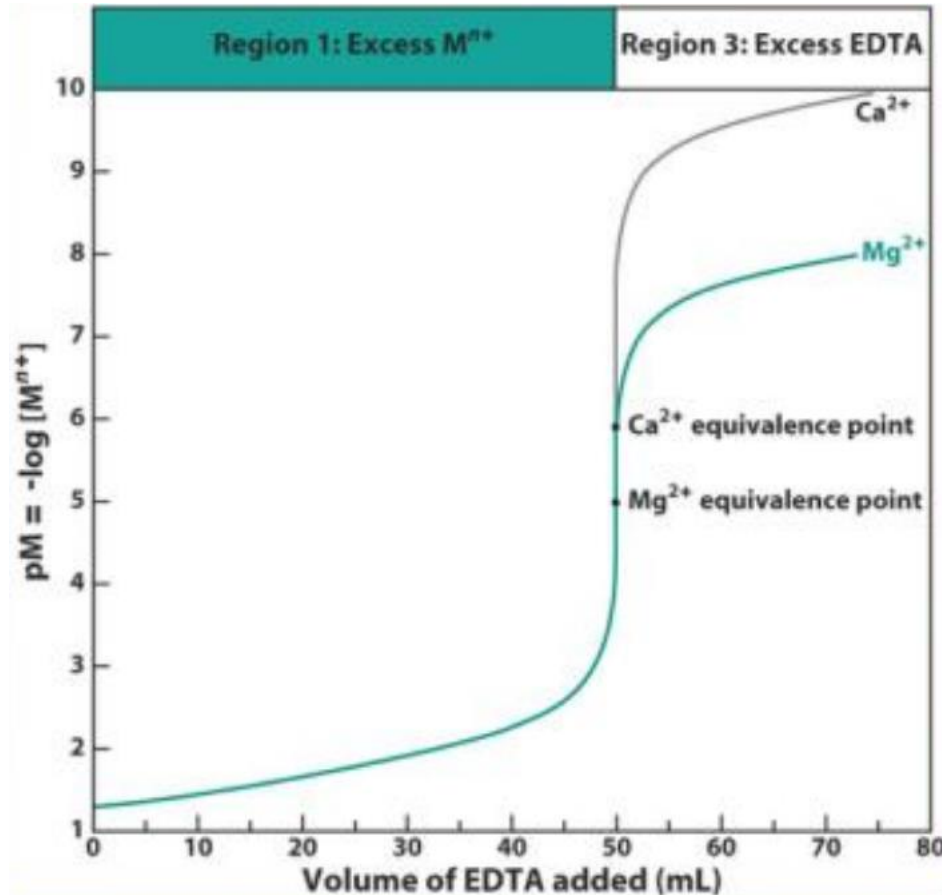
- ✓ Е.Т.: $[\text{M}^{n+}] = [\text{EDTA}]$
- ✓ M^{n+} се генерираат од дисоц.
 $\text{MY}^{n-4} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + \text{EDTA}$

РЕГИОН 3

- ✓ EDTA во вишок
- ✓ сите M^{n+} јони се во сврзана MY^{n-4} форма

Криви на титрација

Влијание на стабилноста на комплексот врз изгледот на титрационата крива



$$\left. \begin{aligned} K'_{\text{CaY}} &= 1,75 \times 10^{10} \\ K'_{\text{MgY}} &= 1,72 \times 10^8 \end{aligned} \right\} \text{pH} = 10$$

Бидејќи

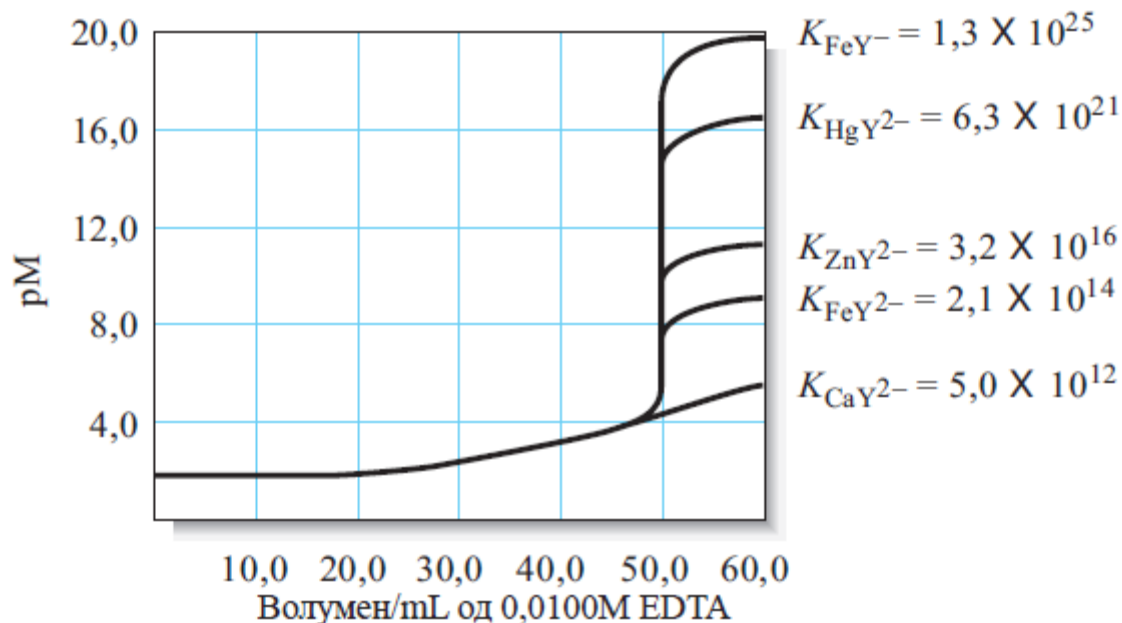
$$K'_{\text{CaY}} > K'_{\text{MgY}}$$

реакцијата на Ca^{2+} јоните EDTA е покомплетна

➡ во областа на Е.Т. се појавува поголема промена

Криви на титрација

Влијание на стабилноста на комплексот врз изгледот на титрационата крива



Титрациони криви за 50 ml од 0,01 mol/L раствори од различни катјони при pH 6

Како што K_{MY} станува поголема, настанува поголема промена на концентрациите на анализот (или реагенсот) во еквивалентната точка.

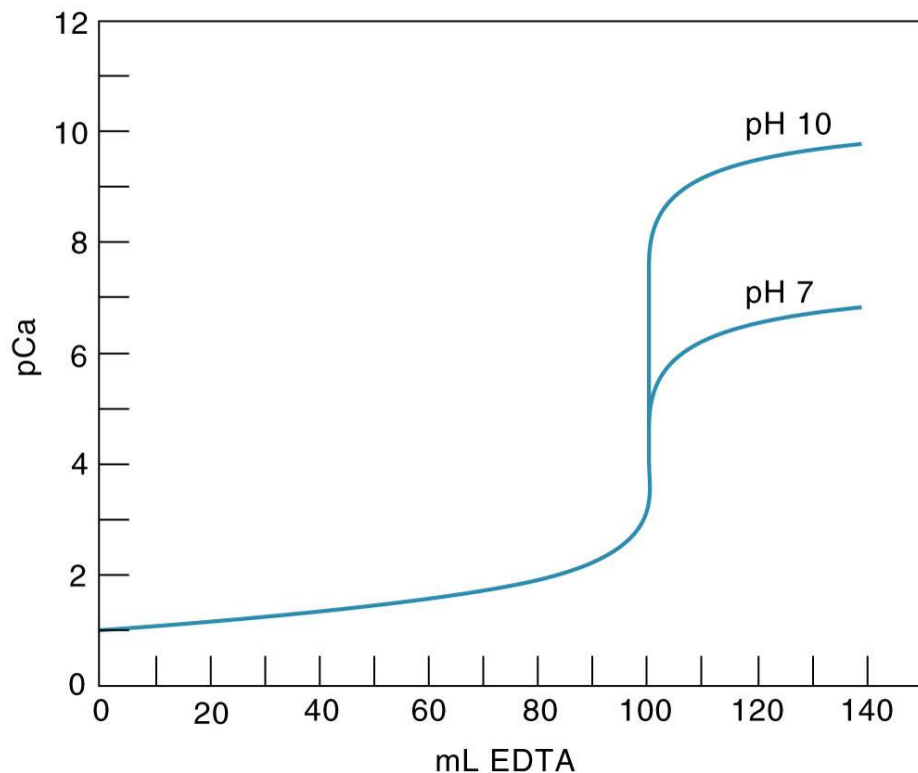
Криви на титрација

Влијание на pH врз изгледот на титрационата крива

Општа реакција: $\text{H}_4\text{Y} + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons \text{MY}^{n-4} + 4\text{H}^+$



K_f зависи од pH



Титрациона крива за 100 mL 0,1 M Ca^{2+} со 0,1 mol/L Na_2EDTA при pH 7 и 10

Ако $\text{pH} > 10$, доминира Y^{4-} формата

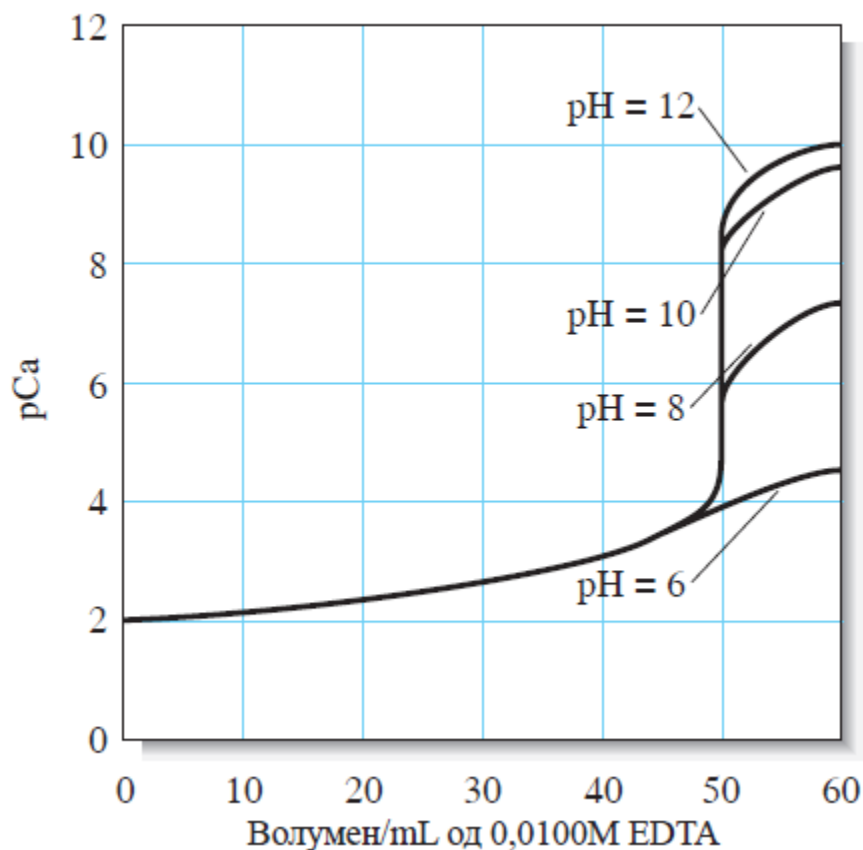
При пониски pH

- ✓ Y^{4-} се комбинира со H^+ јоните,
- ✓ Y^{4-} се натпреварува со H^+ и со M^{n+} јоните

Како што се зголемува pH, рамнотежата се поместува **кон десно**

Криви на титрација

Влијание на pH врз изгледот на титрационата крива



ЗАБЕЛЕШКА:

Ефектот на зголемување на pH се манифестира и пред и после постигнување на Е.Т. Е.Т. Може полесно да се определи ако pH се зголемува

Влијание на pH врз изгледот на титрационата крива

Афинитетот на различни метални јони спрема Y^{4-} е значително различен.



За секој јон постои **минимална pH** вредност што треба да се постигне за да се постигне **аналитички значајно комплексирање**.

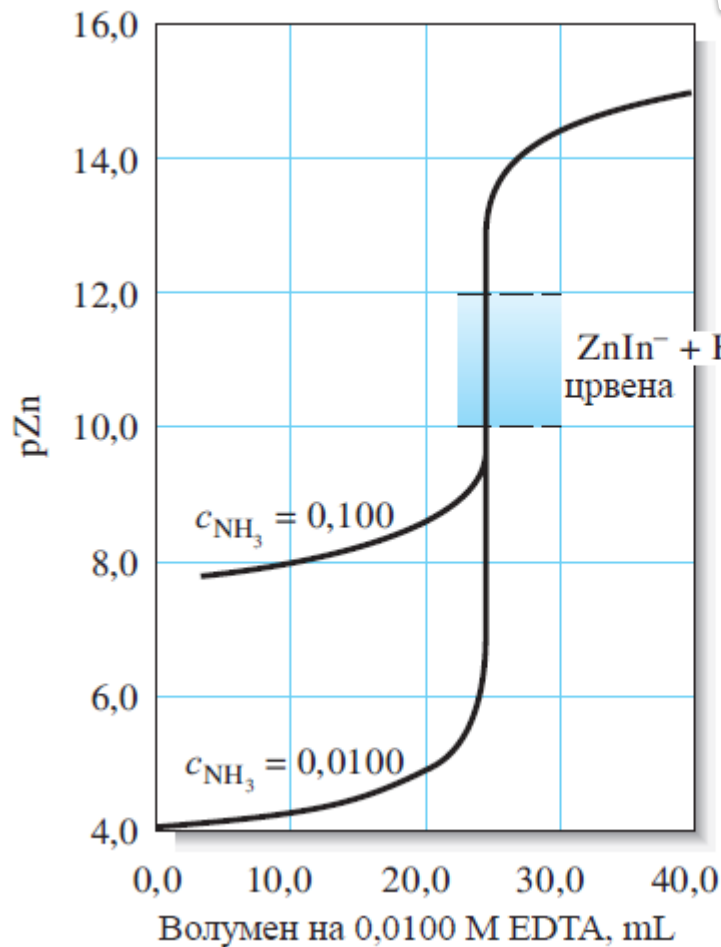
ЗОШТО Е ПОТРЕБНА ДА СЕ ПОСТИГНЕ МИНИМАЛНА pH ВРЕДНОСТ?



за да се прескокне на натпреварот меѓу Y^{4-} со H^+ и M^{n+} јоните

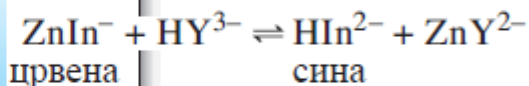
Концентрација на додадениот комплексен лиганд (NH_3)

➡ треба да е **минимална**, но сепак **доволна** за да го спречи таложењето на $\text{Zn}(\text{OH})_2$, или хидролизата на Zn^{2+}



Влијание на концентрацијата на NH_3 при титрација на $0.001 \text{ mol/L Zn}^{2+}$ со 0.010 mol/L раствор од EDTA

Овие реагенси предизвикуваат намалување на острината на З.Т.



ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка

ЕКВИВАЛЕНТНА ТОЧКА



се постигнува кога количеството на додаден **титрант** е хемиски еквивалентно со количеството на **аналит** во примерокот



настапува кога $C_M = C_{EDTA}$ и визуелно се регистрира со **превојната точка** на титрационата крива

ЗАВРШНА ТОЧКА



моментот при титрација кога се јавува некоја физичка промена која е поврзана со условите на хемиската рамнотежа



- ✓ визуелни индикатори и
- ✓ сензори коишто реагираат на одредена промена на условите во растворот

- ✓ со следење на потенциометриската крива на титрација со помош на јон–селективна електрода
- ✓ со следење ја температурата на титрациската смеша
- ✓ со следење на апсорбанцата на електромагнетното зрачење од титрациската смеша

Определување на З.Т. со ВИЗУЕЛЕН индикатор

- Настанува промена на бојата на растворот, како резултат на промена на $[M^{n+}]$

I. МЕТАЛОХРОМНИ ИНДИКАТОРИ

- ✓ органски бои кои формираат стабилни комплекси со метални јони



УСЛОВИ кои треба да ги исполнува индикаторот:

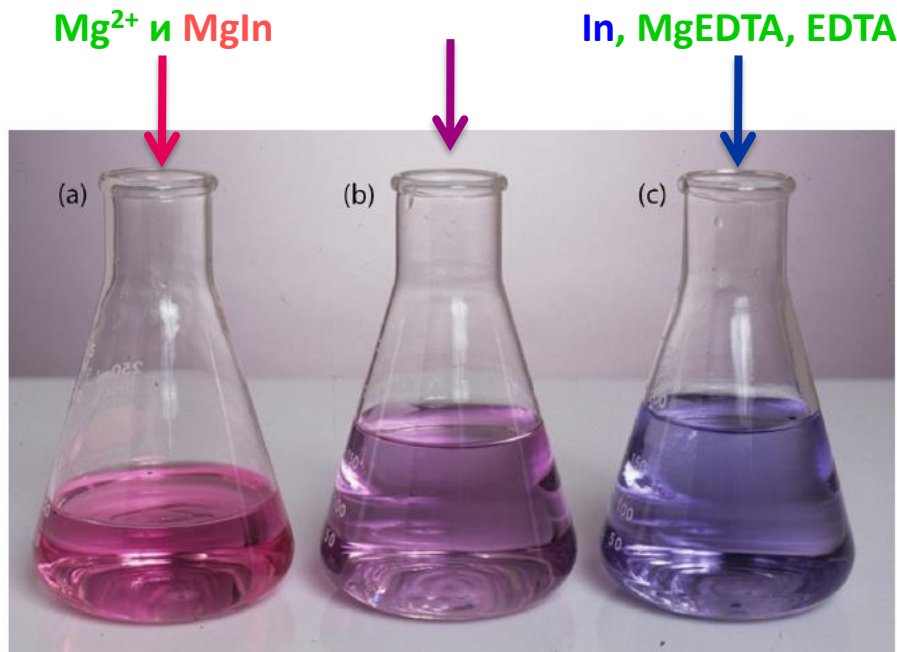
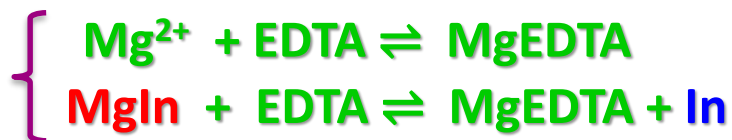
1. метал–индикаторниот комплекс (**MIn**) мора да има различна боја од самиот индикатор (**In**)
2. индикаторот со металот да гради помалку стабилен комплекс, во споредба со комплексот на металот со EDTA т.е. $K'_{MIn} < K'_{MY}$
 - за да дојде до истиснување на индикаторот во Е.Т. (во спротивно - индикаторот би се блокирал);

- ✓ Индикаторот **In** се додава во растворот на анализот, при што се формира метал–индикатор обоен комплекс, **MIn**.



Со додавање на EDTA:

- ✓ титрантот прво реагира со слободниот аналит (M), а потоа
- ✓ го истиснува аналитот од метал–индикатор комплексот (**MIn**), предизвикувајќи со тоа промена на бојата на растворот



- (a) **MgIn** комплекс
- (b) Е.Т.
- (c) **In** во слободна форма

Точноста на одредувањето на З.Т. зависи од:



јачината на метал-индикатор комплексот во однос на метал–EDTA комплексот

Ако метал-индикатор комплексот е премногу **СИЛЕН** промената на бојата се јавува **после** постигнување на Е.Т.

Ако метал-индикатор комплексот е премногу **СЛАБ** З.Т. се регистрира **пред** да се постигне Е.Т.

Определување на З.Т. со ВИЗУЕЛЕН индикатор

- Настанува промена на бојата на растворот, како резултат на промена на $[M^{n+}]$

I. МЕТАЛОХРОМНИ ИНДИКАТОРИ

- ✓ органски бои кои формираат стабилни комплекси со метални јони



УСЛОВИ кои треба да ги исполнува индикаторот:

1. метал–индикаторниот комплекс (MIn) мора да има различна боја од самиот индикатор (In)
2. индикаторот со металот да гради помалку стабилен комплекс, во споредба со комплексот на металот со EDTA т.е. $K'_{MIn} < K'_{MY}$
3. $K'_{MIn} > 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ - да не е многу мала

Определување на З.Т. со ВИЗУЕЛЕН индикатор

- Настанува промена на бојата на растворот, како резултат на промена на $[M^{n+}]$

I. МЕТАЛОХРОМНИ ИНДИКАТОРИ

- ✓ органски бои кои формираат стабилни комплекси со метални јони



УСЛОВИ кои треба да ги исполнува индикаторот:

1. метал–индикаторниот комплекс (MIn) мора да има различна боја од самиот индикатор (In)
2. индикаторот со металот да гради помалку стабилен комплекс, во споредба со комплексот на металот со EDTA т.е. $K'_{MIn} < K'_{MY}$
3. $K'_{MIn} > 10^4 \text{mol}^{-1}\text{L}$ - да не е многу мала
4. $c_{In} - 100$ пати помала од c_M

Повеќе металохромни индикатори се **слаби** **киселини** или **слаби** **баз**и.

- Затоа, условната константа на образување на метал–индикатор комплексот, K'_{MIn} **зависи** од **pH** на **растворот**.

Јачината на метал-индикатор комплексот може да се регулира со **контролирање на pH** на кој се одвива титрацијата

За жал,

металохромните индикатори **истовремено** се и **киселинско–базни** индикатори, па бојата на некомплексираниот индикатор се менува со промена на pH.

Некои МЕТАЛОХРОМНИ индикатори

Индикатор	pH опсег	Метален јон ^a
Калмагит	8,5–11	Ba, Ca, Mg, Zn
Ериохром црно Т	7,5–10,5	Ba, Ca, Mg, Zn
Ериохром сино црно Т	8–12	Ca, Mg, Zn, Cu
Мурексид	6–13	Ca, Ni, Cu
PAN	2–11	Cd, Cu, Zn
Салицилна киселина	2–3	Fe

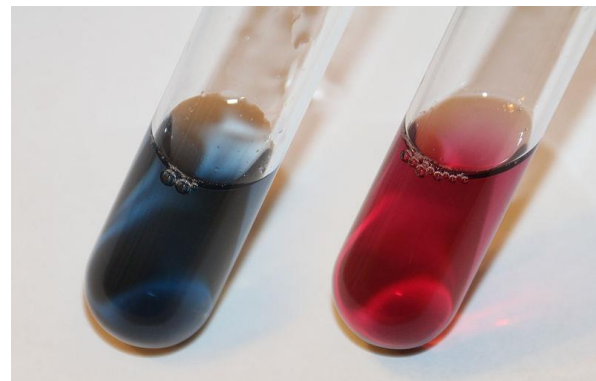
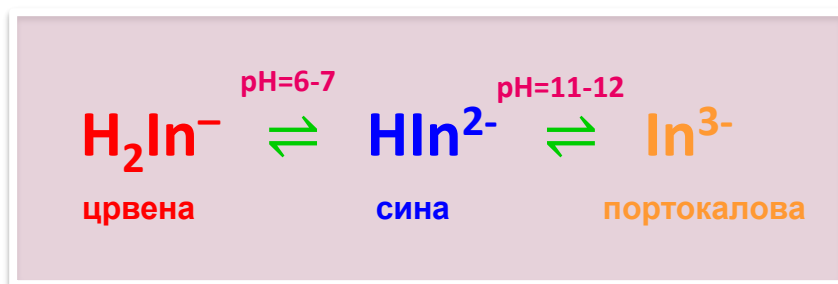
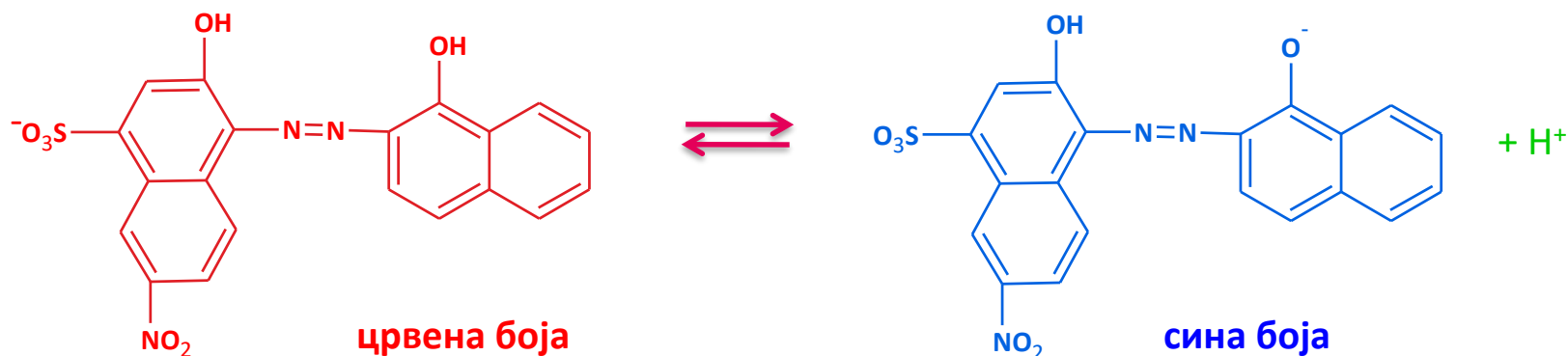
* Металите означени со коси букви немаат остри завршни точки

ЕРИОХРОМ црноТ – ерио Т – диоксоазонафталин

➤ Тробазна киселина- H_3In

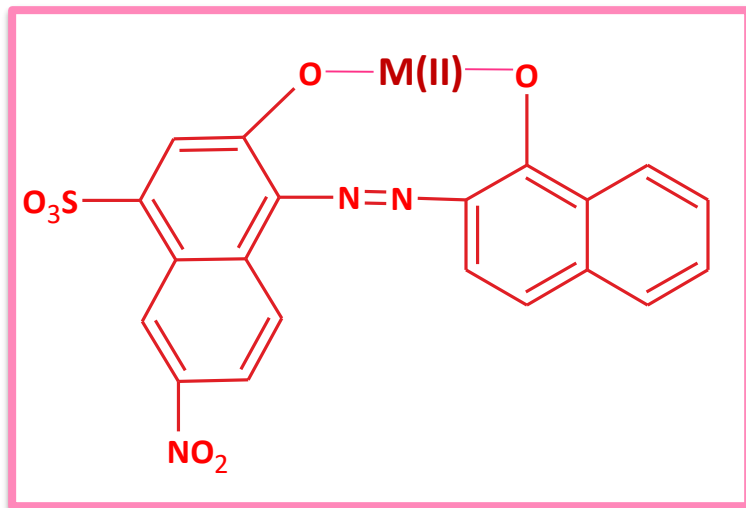
pH = 7-11

- ✓ Се применува за определување на многу метали (но, не за Ca):
Mg, Co, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Al, Fe, Ti, Ni, плат.метали, лантаноиди...



НЕДОСТАТОК:

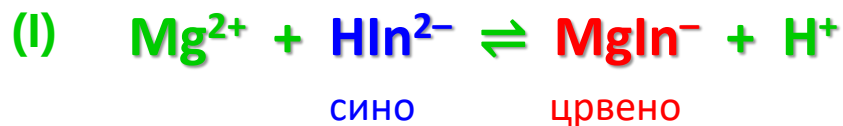
- ✓ во воден раствор е нестабилен
✓ се додава како цврста супстанца (измешан со 100 делови NaCl)



Хелат помеѓу метален јон M^{2+}
и индикатор ериохром црно Т

Пример: Определување на Mg^{2+} при $pH=10$

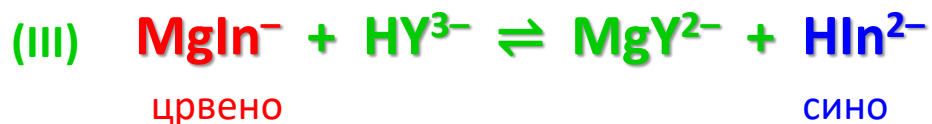
Осетливост на индикаторот – $10^{-6} - 10^{-7} \text{ mol/L } Mg^{2+}$



пред да почне титрацијата

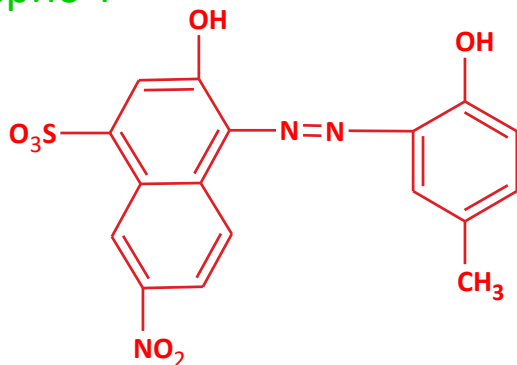


реакција на титрација
се титрира Mg^{2+} со EDTA



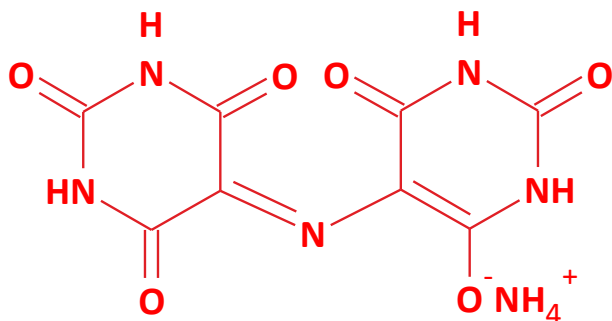
во Е.Т. Mg^{2+} од комплексот $MgIn^{-}$
се титрира со EDTA

КАЛМАГИТ – наместо ерио Т



- ✓ стабилен во водни раствори
- ✓ остар премин
- ✓ идентична примена со ерио Т

МУРЕКСИД



- ✓ амониумова сол на пурпурна киселина

сино – воиолетово, pH = 9

црвено – виолетово, pH < 9



Мурексид се применува за определување на:

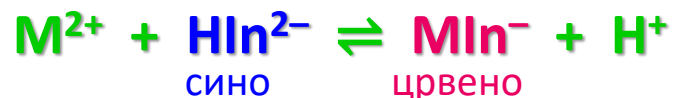
Ca, Ni, Co, Cu....

МЕТОДИ ЗА ТИТРИРАЊЕ СО EDTA

1. ДИРЕКТНА ТИТРАЦИЈА

ПРЕДНОСТ: брза и точна

- ✓ индикатор: ериохром црно Т (или мурексид)
- ✓ рН = 10 (пуфер со кој гради комплекси: NH_3 , цитрати, тартарати...)



МЕТОДИ ЗА ТИТРИРАЊЕ СО EDTA

2. ИНДИРЕКТНА ТИТРАЦИЈА – „ретитрација“ или повратна титрација

Се применува ако:

- ✓ нема погоден индикатор
 - ✓ реакцијата е спора
 - ✓ металот М со пуферот дава тешко растворливо соединение
-
- се додава EDTA – во вишок,
 - се титрира со втор стандарден раствор од Mg, Zn во присуство на ериохром црно Т
 - се определува: Pb^{2+} во PbSO_4 , Ca^{2+} во CaC_2O_4 , Mg^{2+} во MgNH_4PO_4 ...

МЕТОДИ ЗА ТИТРИРАЊЕ СО EDTA

3. ТИТРИРАЊЕ СО ИСТИСНУВАЊЕ – супституција

Комплексот Mg-EDTA (MgY^{2-}) е помалку стабилен од многу други комплекси на метали со EDTA.

Така, при определување на метал, M^{2+} , се додава магнезиум комплексонат, MgY^{2-} , во вишок, при што се ослободува еквивалентно количество од Mg^{2+} , што се титрира со H_2Y^{2-} :

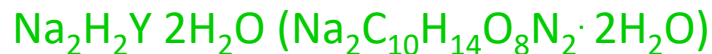


Се применува ако нема погоден индикатор

ПРИМЕР: при титрирање на Ca^{2+} , Hg^{2+} :



Приготвување на **EDTA**



- ✓ 0,3 % атсорбирана влага
- ✓ 80 °C - 2-3 дена - непрактично
- ✓ 80 > °C - отстранување на кристална вода

Стандардизација:

- ✓ со CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{IO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- ✓ со стандарден раствор од Zn, Cu, Bi, Hg...
- ✓ се чува во полиетиленски сад
- ✓ концентрацијата се контролира

Примена:

Комплексометриско определување на **Cu^{2+}**

со директна титрација, со мурексид, во базна средина.

Комплексометриско определување на **Ni^{2+}**

со мурексид - жолта боја

жолтата боја до синовioletова

Комплексометриско определување на **Zn^{2+}**

со амонијачен пуфер, ериохром црно Т (црвена во сина)

Комплексометриско определување на **Pb^{2+}**

со $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \downarrow \text{PbSO}_4$, кој се раствора во K, Na тартарат

(т.н. сењетова сол), пуфер, со ериохром црно Т

Бигорливост (тврдина) на вода

ТВРДИНАТА НА ВОДА – вкупна концентрација на катјоните во примерокот коишто формираат нерастворливи комплекси со сапун.

Бигорливоста потекнува од соли повеќе **двовалентни** и **тривалентни** метални јони

➤ но најважни се Ca^{2+} и Mg^{2+} (Sr, Fe, Mn, Al...)

ВКУПНА тврдина:

- ✓ **КАРБОНАТНА** (HCO_3^- и CO_3^{2-})
- ✓ **НЕКАРБОНАТНА** (Cl^- и SO_4^{2-})

Водата може да е:

- ✓ мека – до **200** mg/L CaCO_3
- ✓ средно тврда – **200–400** mg/L CaCO_3
- ✓ тврда – **400–600** mg/L CaCO_3
- ✓ многу тврда > **600** mg/L CaCO_3

Вода за пиење

- ✓ **250 – 350** mg/L CaCO_3
- ✓ до 100 mg/L MgCO_3
(горчлив вкус)

Бигорливост (тврдина) на вода

КАРБОНАТНА бигорливост – HCO_3^- и CO_3^{2-}

- ✓ непостојана бигорливост
- ✓ може да се отстрани со вриење



се титрира со HCl во присуство на метилоранж



НЕКАРБОНАТНА бигорливост – Cl^- и SO_4^{2-}

- ✓ Не може да се отстрани со вриење (постојана бигорливост)



се определува како разлика од **ВКУПНАТА** и **КАРБОНАТНАТА** тврдина

Тврдината на водата може да се изрази преку:

Германски степени – G° , односно 10 mg CaO во 1 L

Француски степени – F° , односно 10 mg CaCO_3 во 1 L