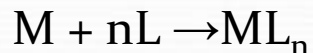


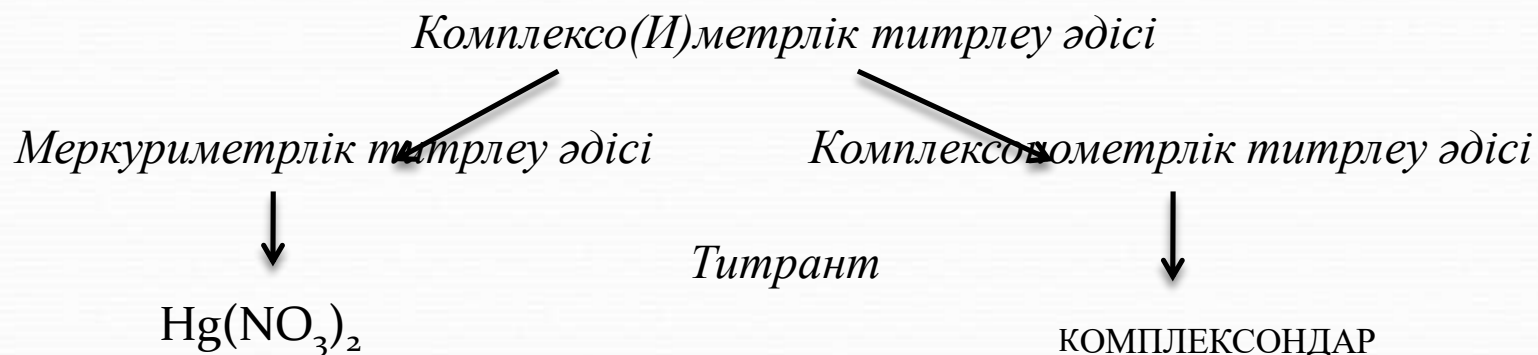
Комплекси(о)метрлік титрлеу. Әдістін
жіктелуі.

Комплексометрлік титрлеу әдісінде анықтайтын зат пен титранттың арасында жүретін комплекстік қосылыс түзілу реакциясы пайдаланылады.



Комплексометрлік әдісте пайдаланылатын реакцияларға келесі талаптар қойылады:

- 1) Реакция стехиометриялық болу керек, яғни реакцияның нәтижесінде белгілі стехиометриялық құрамы бар қосылыстың түзілуі;
- 2) Реакция жоғары жылдамдықпен және аяғына дейін жүру керек;
- 3) Комплекстүзілу процесінің $\beta \geq 10^8$
- 4) Э.Н. қойылатын талаптарға сай дәлдікпен анықтау тиіс.

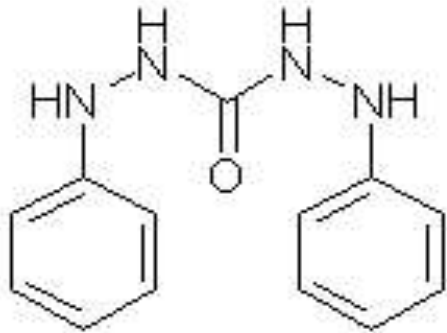


Меркуриметрлік титрлеу

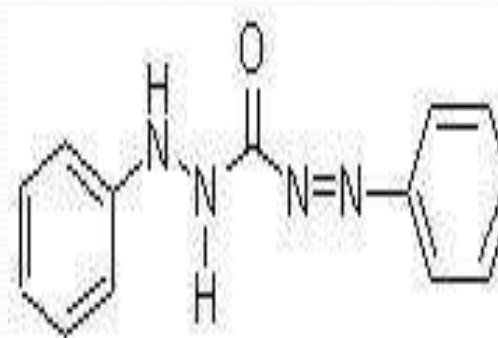
Негізгі реакция: $\text{Hg}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{Hg}_2\text{X}_2$ $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CNS}^-, \text{I}^-$, т.б.

Индикатор: натрийдің нитропруссиді $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Дифенилкарбазид



Дифенилкарбазон



Тәжірибеде қолданылуы:

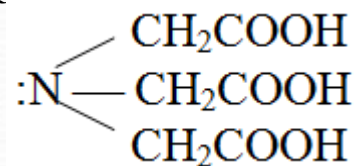
- 1) ағын және табиғи суларда хлор-иондарды анықтау;
- 2) Көптеген биологиялық сұйықтар мен медициналық үлгілерді талдау.

Комплексонометрия (хелатометрия)

Комплексиометрлік титрлеу әдістерінің кең дамуы органикалық титранттарды, әсіресе 1945 ж. швейцар ғалымы Шварценбах ұсынған аминополикарибон қышқылдарын металл иондарын анықтауға пайдаланғаннан кейін басталды. Аминополикарибон қышқылдары – комплексондар, ал оларды пайдаланып титрлеуді – комплексонометрлік титрлеу деп атайды.

Комплексондарың өкілдері:

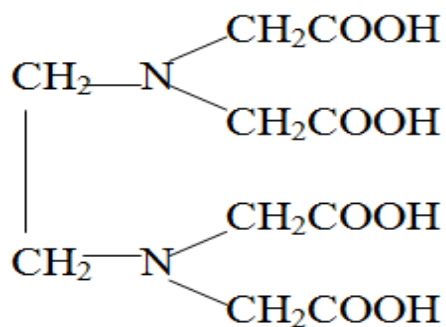
нитрилоүшсірке қышқылы - $N(CH_2COOH)_3$ (комплексон I, трилон А).



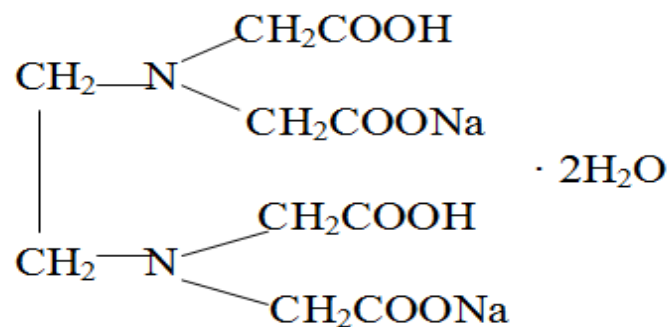
Комплексонометрияда кең қолдану тапқан қышқыл – этилендиаминтетрасірке қышқылы (ЭДТУ не комплексон II): $(CH_2COOH)_2N-(CH_2)_2-N(CH_2COOH)_2$, оны қысқа түрде H_4Y деп жазуға болады. Оның құрамында екі аминді азот және төрт карбоксил топшалары бар. H_4Y үшін K_a мәндері: $K_{a(1)} = 1 \cdot 10^{-2}$; $K_{a(2)} = 2 \cdot 10^{-3}$; $K_{a(3)} = 7 \cdot 10^{-4}$; $K_{a(4)} = 6 \cdot 10^{-11}$.

ЭДТУ формуласын $H_2[H_2Y]$ деп те жазуға болады.

Титрлеуде қышқылдың екі натрийлі тұзы - ЭДТА (комплексон III, Трилон Б) жиі қолданылады, оны қысқа түрде Na_2H_2Y деп жазуға болады.

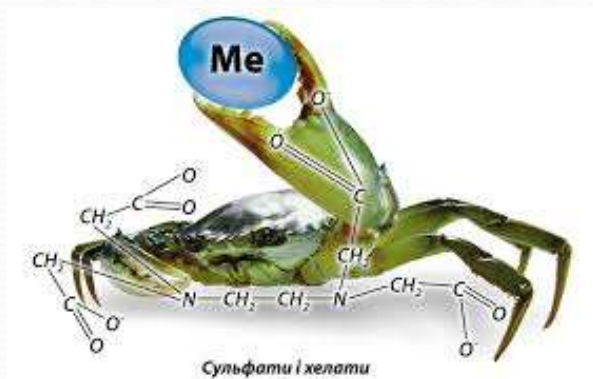
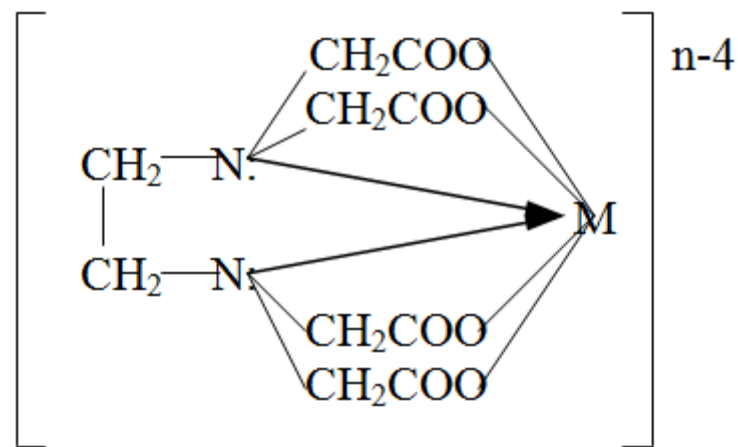
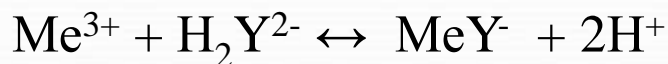


(H₄Y)



(Na₂H₂Y·2H₂O)

Түзілетін комплекстің құрамы Me : L = 1 : 1 :



Химиялық талдауда комплексометрияның кең таралуы келесі

ерекшеліктермен сипатталады:

- 1) Реакция жүру нәтижесінде металл:лиганд 1:1 қатынаста бірдей құрамы комплексонаттар түзіледі . Олар түссіз, суда жақсы ериді, металдың орталық атомы полидентантты хелатты лигандттармен мықты байланысқадықтан жоғары тұрақтылықпен сипатталады.
- 2) Ерітіндінің рН-ын өзгеру арқылы комплекстүзілу процесі қайтымды болу мүмкін.
- 3) Реакция нәтижесінде сутек-иондары бөлінеді, сондықтан титрлеуді буфер ортада жүргізу қажет. рН-шамасы комплексонаттың тұрақтылық констасымен анықталады.

Металхромды индикаторлар –металл иондарымен әртүрлі боялған комплекстер түзетін әлсіз протолиттік қасиеті бар органикалық бояғыштар.

Оларға қойылатын талаптар:

- 1) Қажетті рН шамасында анықталатын Металмен 1:1 қатынаста тұрақты комплекс түзу қажет. $\beta_{MInd} < \beta_{MY}$
- 2) ЭДТА-ның әсерінен металхромды индикатор тез бұзылуы қажет.
- 3) Э.Нүктеде жүйенің түсі анық және тез өзгеруі керек.

Бос индикаторлар мен олардың комплекстерінің түсі әртүрлі және бұл комплекстердің тұрақтылығы сәйкес комплексонатордың тұрақтылығынан кем болуы керек. Сондықтан металл иондары индикатордың қатысында комплексонмен титрлегенде алдымен бос металл иондары титрленеді

$M+Y \rightleftharpoons MY$, содан кейін $\beta_{MInd} < \beta_{MY}$ болғандықтан комплексон

металхромды индикатор комплексімен әрекеттеседі: $MInd+Y \rightleftharpoons MY+Ind$.

Алғашқыда ерітіндінің түсі металл-индикатор комплексінің түсіне сәйкес. Екінші реакция аяғына шейін жүргенде ерітінді бос индикатордың түсіне болады.

Металлохромды индикаторлардың комплексі тұрақтылық константалармен сипатталады.

Зарядтарды еске алмаса: $\text{Ind} + \text{M} \rightleftharpoons \text{MInd}$; $\beta_{\text{MInd}} = [\text{MInd}] / [\text{Ind}] * [\text{M}]$

Сонымен қатар бұл комплексті индикатордың түсін өзгерту аралығы және нүктесімен сипатталады. Ерітіндінің түсі айқын өзгеруіне сәйкес индикатордың комплекстен бос күйіне ауысу нүктесі индикатордың комплексі мен иондарының концентрациясы теңескенде байқалады:

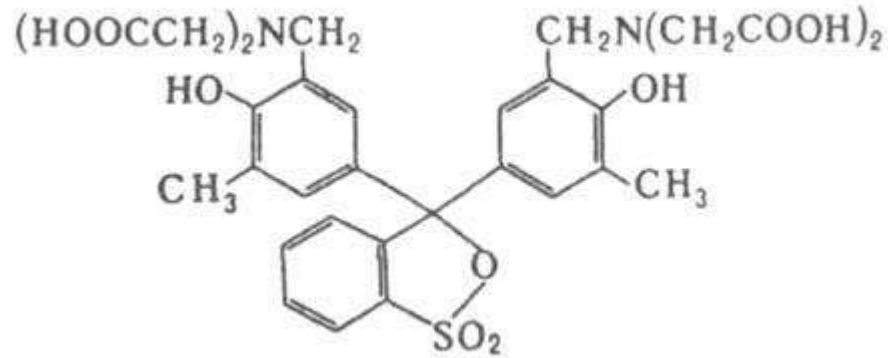
$[\text{MInd}] = [\text{Ind}]$, бұл жағдайда: $[\text{M}]_{\text{T}} = [\text{MInd}] / \beta_{\text{MInd}} * [\text{Ind}] = \frac{1}{\beta}$

Олай болса индикатордың түсі ауысу нүктесінде (титрлеудің соңғы нүктесі) $pM_{\text{T}} = \lg \beta_{\text{MInd}}$. Индикатордың түсін ауыстыру аралығы оның екі түрінің концентрацияларының қатысымен анықталады, ол қатынас $[\text{MInd}] / [\text{Ind}]$ 1/10 –нан 10/1 –ге дейін өзгереді.

$$\Delta pM = \lg \beta \pm 1$$

Комплексометриялық титрлеуге индикаторларды таңдағанда олардың түсін өзгерту аралығы титрлеу қисығының эквивалентті бөліміне сәйкес болуы керек.

- **ксиленолды қызғылт-сары-алты протонды әлсіз қышқыл H_6Jnd ,**
 $\lg\beta(H_5Jnd) = 2,6$; $\lg\beta(H_4Jnd) = 3,2$; $\lg\beta(H_3Jnd) = 6,4$; $\lg\beta(H_2Jnd) = 10,4$; $\lg\beta(HJnd) = 12,3$.

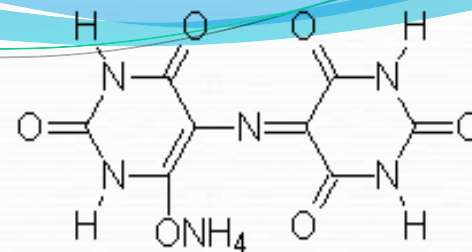
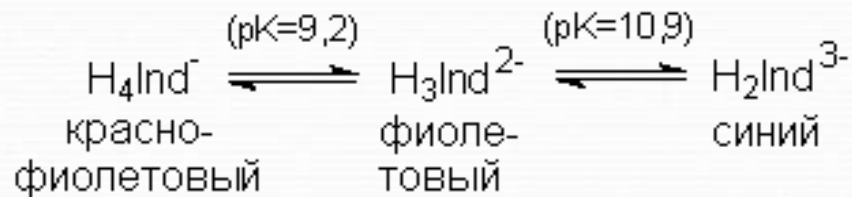
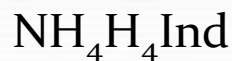


Қышқыл және әлсіз қышқыл ортада Fe^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , т.б.

иондармен қызыл түсті комплекстік қосылыс түзеді. Бос күйіндегі түсі рН <6,4 сары, не рН >6,4 қызыл. Ксиленолды қызғылт-сары қатысында рН 1,5-3,0 аралығында Bi^{3+} , Fe^{3+} .

рН 5-7 аралығында Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} иондарын комплексонмен титрлеуге болады.

Мурексид – пурпур қышқылдың аммонийлі тұзы



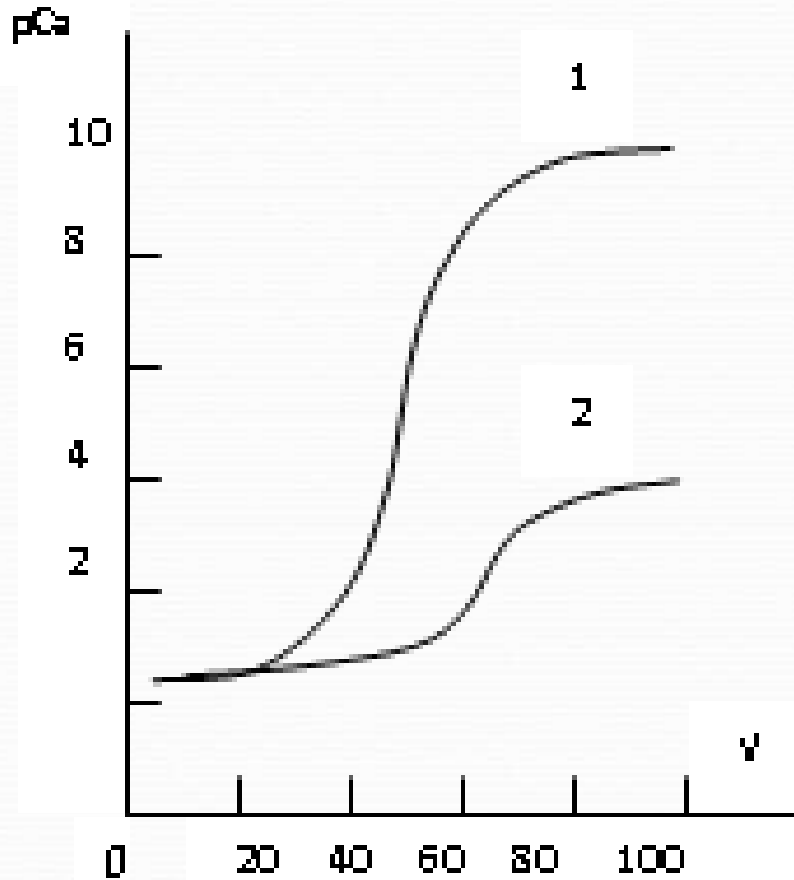
С ионами Ca^{2+} мурексид образует соединение красного цвета, с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} – желтого.

При комплексонометрическом титровании с мурексидом, например, никеля, титрование в аммиачной среде ведут до изменения желтой окраски комплекса NiH_4Ind^+ в фиолетово-синюю, присущую свободному индикатору при этом pH. Для повышения скорости реакции процесс обычно проводят при нагревании до 40°C .

Таблица 4.11 – Примеры комплексометрических определений ионов металлов методом прямого титрования раствором ЭДТА

Ион	Индикатор	pH_{opt}	Изменение окраски
Mg^{2+}	Ксиленоловый оранжевый	10	Фиолетовая – серая
	Метилтимоловый синий	11,5 – 12,5	Синяя – серая
	Эриохромовый черный Т	8 – 10	Вино-красная – синяя
Ca^{2+}	Арсенazo I	10	Фиолетовая – оранжевая
	Крезолфталексон	10 – 11	Пурпурная – розовая
	Мурексид	12 – 13	Красная – сине-фиолетовая
Cu^{2+}	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3	Фиолетовая – желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	5,5 – 6,5	Синяя – желтая
	Эриохромцианин R	10	Фиолетовая – желтая
Fe^{3+}	Ксиленоловый оранжевый	1 – 2	Красно-фиолетовая – желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2 – 3	Синяя – желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5 – 3	Фиолетовая – желтая
	Тайрон	2 – 3	Синяя – желтая

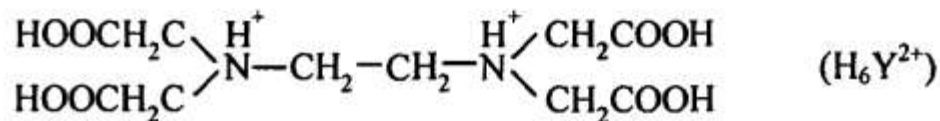
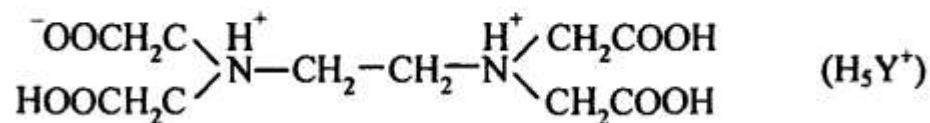
Титрлеу қисықтары



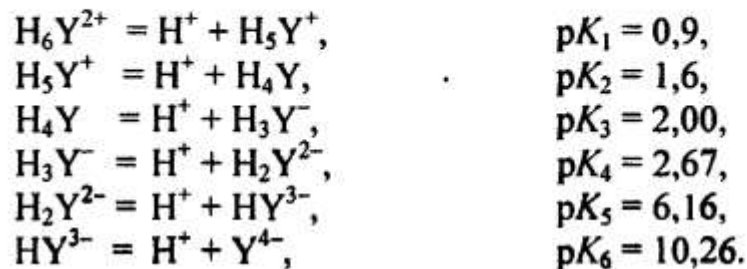
8.2 – сурет. 50,00 мл 0,010М Ca^{2+} тұзының ерітіндісін 0,010М ЭДТА ерітіндісімен комплексонометриялық титрлеу қисығы. 1- $\text{pH}=10$; 2- $\text{pH}=5$.

Равновесия в водных растворах ЭДТУК

Комплексон H_4Y — четырехосновная кислота. В сильно кислых растворах при $pH < 1,6$ она протонируется: протоны присоединяются к молекуле ЭДТУК, образуя протонированные формы (катионы) H_5Y^+ и H_6Y^{2+} :



Кислотная диссоциация H_6Y^{2+} протекает ступенчато:



В водных растворах сосуществуют и находятся в равновесии все формы ЭДТУК, однако, в зависимости от кислотности среды, доминирует та или иная форма в интервалах ΔpH изменений pH раствора:

ΔpH раствора	доминирующая форма
$< 0,7$	H_6Y^{2+}
$0,8—1,6$	H_5Y^+
$\sim 1,6—1,8$	H_4Y
$\sim 1,9—2,6$	H_3Y^-
$2,8—6,1$	H_2Y^{2-}
$6,2—10,2$	HY^{3-}
$>10,5$	Y^{4-}

Общая концентрация c_Y всех незакомплексованных (не связанных в комплексах) равновесных форм ЭДТУК в растворе равна:

$$c_Y = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}].$$

Введем величину α , равную

$$\alpha = [Y^{4-}] / c_Y, \quad (5.1)$$

и назовем ее «молярная доля ионов Y^{4-} в растворе», или «коэффициент побочных реакций» (иногда эту величину обозначают символами α_Y , $\alpha_{Y^{4-}}$).

Очевидно, что

$$[Y^{4-}] = \alpha c_Y. \quad (5.2)$$

Подставив выражение (5.2) в формулу (5.3)

$$\beta = [MY] / [M][Y] \quad (5.3)$$

для константы устойчивости комплексоната $[MY]$ (без указания зарядов, т.е. обозначив $[Y^{4-}] = [Y]$), получим соотношение (5.4):

$$\begin{aligned} \beta &= [MY] / [M] \alpha c_Y, \\ \beta' &= \alpha \beta = [MY] / [M] c_Y. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Величина β' — это условная концентрационная константа устойчивости комплексоната $[MY]$, значение которой зависит от pH раствора, поскольку

В табл. 5.1 приведены рассчитанные численные значения α при разной кислотности растворов.

Таблица 5.1. Зависимость величины α — мольной доли ионов Y^{4-} от pH водного раствора при комнатной температуре

pH	1	2	3	4	5	6	7
α	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
pH	8	9	10	11	12	13	14
α	0,0054	0,052	0,35	0,85	0,98	1	1

Катионы щелочных металлов образуют малостойкие эдтеаты как с Y^{4-} , так и с HY^{3-} . Поэтому щелочные металлы методом комплексонометрического титрования не определяют.

Двух-, трех- и четырехзарядные катионы металлов образуют весьма стабильные комплексоны; поэтому катионы таких металлов определяют комплексонометрически. При этом катионы металлов, которые образуют высокоустойчивые эдтеаты, можно оттитровывать в кислой среде. Катионы металлов, дающие менее стойкие эдтеаты ($\lg \beta \approx 9-12$), определяют комплексонометрически в щелочной среде.

Влияние различных факторов на скачок титрования. Чем больше скачок ΔpM на кривой комплексонометрического титрования, тем увереннее можно фиксировать КТТ визуальным индикаторным методом. Протяженность скачка титрования зависит от ряда факторов: устойчивости комплексоната, концентрации титруемых катионов металла, значения рН раствора.

Чем выше константа устойчивости комплексоната β , тем больше величина скачка титрования. Для малостойких комплексонатов металлов ($\lg \beta \leq 7$) скачок на кривой титрования при приемлемых концентрациях реагентов вообще практически отсутствует, так что невозможно подобрать соответствующий индикатор. Поэтому катионы таких металлов (например, щелочных элементов; $\lg b \approx 0,15—2,85$) не определяют методом комплексонометрического титрования.

Концентрация реагентов (титруемого катиона металла и титранта) также существенно влияет на величину скачка титрования: чем больше концентрация реагентов, тем протяженнее скачок на кривой титрования. При концентрации катионов металла $c(M^{2+}) \leq 10^{-5}$ моль/л скачок на кривой титрования практически отсутствует; титрование становится нецелесообразным.

Кислотность титруемого раствора существенно влияет на величину скачка титрования. При $pH < 12$ равновесная концентрация катионов металла $[M]$ согласно (5.6)

$$[M] = c(M)/\alpha\beta[c(\text{ЭДТА}) - c(M)]$$

зависит от pH , так как pH влияет на величину α . Поэтому и ΔpM изменяется при варьировании pH раствора.

Изменяя значение pH раствора, можно создавать такие условия, когда катионы одних металлов можно титровать комплексометрически, тогда как катионы других металлов в заданных условиях не титруются и не мешают проведению анализа.

Так, например, при $pH \approx 2$ можно комплексометрически определять железо(III) и цирконий(IV); двухзарядные катионы при этом не титруются.

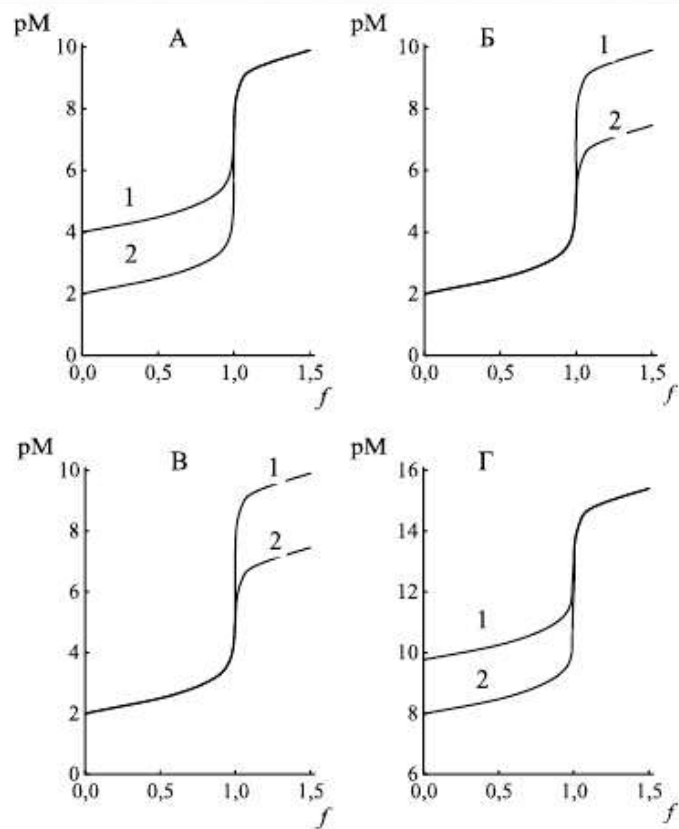


Рис. 15.4. Влияние различных факторов на величину скачка комплексонометрического титрования

А - концентрация титруемого иона (рН 10, Ca^{2+}) - 1) $1,0 \cdot 10^{-4}$ М; 2) $1,0 \cdot 10^{-2}$ М;

Б - устойчивость комплекса (рН 10, $1,0 \cdot 10^{-2}$ М) - 1) Ca^{2+} , 2) Ba^{2+} ;

В - рН (Ca^{2+} , $1,0 \cdot 10^{-2}$ М) - 1) рН 10; 2) рН 7;

Г - концентрация NH_3 (рН 9,5, $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+}) - 1) $[\text{NH}_3] = 1 \cdot 10^{-1}$ М; 2) $[\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-2}$ М

Изменение исходной концентрации титруемого вещества и концентрации вспомогательного реагента (а также и рН, если происходит образование гидросокомплексов металла) влияют на ход кривых титрования до точки эквивалентности, в то время как рН и устойчивость комплекса – после точки эквивалентности.