**«Комплексонометричне титрування.** Принцип комплексонометричного титрування. Властивості трилона Б. Металохромні індикатори, вимоги до індикаторів у комплесонометричному титруванні. Пряме і зворотнє титрування, межі іх використання. Селективність при використанні титрантв трилона Б. Похибки титрування при визначенні алюмінію, купруму, нікелю. Визначення алюмінію, купруму, нікелю як основної речовини у чистих солях, похибки вимірювань та методи іх зниження. Методи стандартизації титранту.**»**

План

1. Вступ
2. Принцип комплексонометричного титрування
3. Індикатори комплексонометрії
4. Властивості трилона Б
5. Металохромні індикатори комплексонометричного титрування
6. Пряме і зворотнє титрування
7. Похибки титрування
8. Стандартизація робочого розчину трилону Б
9. Висновок
10. Література

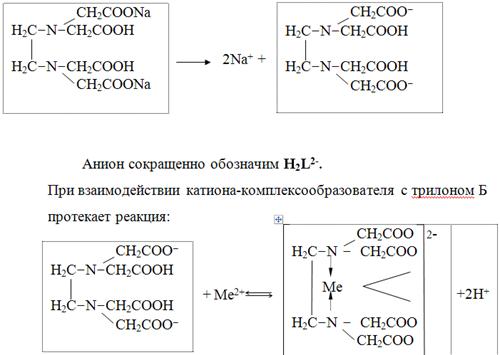
ВСТУП

В останні роки успішно розвиваються методи титриметричного аналізу, що ґрунтуються на утворенні стійких комплексних іонів під час титрування розчинів, які містять іони металів, стандартними розчинами комплексоутворювачів Комплексометрично можна визначати як іони комплексоутворювача, так і іони або молекули ліганду. Реакції, які застосовуються в методі комплексометричного титрування, повинні відповідати вимогам, що висуваються до реакцій у титриметричному аналізі. Це означає, що вони повинні проходити швидко, строго стехіометрично та мати характеристики, необхідні для виявлення точки еквівалентності за допомогою різних способів.

Комплексонометрія (*трилонометрія, хелатометрія*) — титриметричний метод аналізу, що базується на реакціях утворення розчинних, дуже міцних комплексів полідентатних лігандів-комплексонів із катіонами лужноземельних та важких металів. Як титранти застосовують амінодіоцтову, нітрилодіоцтову (комплексон І, трилон А), етилендіамінтетраоцтову кислоти (комплексон ІІ) і динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (комплексон ІІІ, трилон Б, ЕДТА, який використовують найчастіше). Титранти утворюють з катіонами ряду металів (Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cu, Zn та ін.) комплексні сполуки у співвідношенні 1:1 незалежно від валентності іона металу. Кінцеву точку титрування визначають візуально з використанням металохромних індикаторів, а також потенціометрично, фотометрично та іншими методами. Металохромні індикатори утворюють у водних розчинах з іонами металу забарвлені комплекси, менш міцні, ніж комплекс металу з трилоном Б. Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б значною мірою залежить від рН-середовища. Більшість катіонів у кислому середовищі не утворює стійких комплексів, тому визначення проводять у присутності аміачного буферного розчину (рН 8–9). Різноманіття прийомів К. дає можливість визначати велику кількість катіонів та аніонів.

За методом прямого титрування досліджувані іони у присутності металохромного індикатора та буферного розчину титрують розчином трилону Б. Цим способом визначають іони Ca2+, Mg2+, Ba2+, Cu2+, Ni2+, Pb2+ та ін. У разі зворотного титрування до розчину з іоном, що визначають, додають точний надлишковий об’єм розчину трилону Б, буферний розчин, індикатор, нагрівають суміш до завершення реакції, охолоджують, а надлишок комплексону відтитровують стандартним розчином магнію сульфату або цинку сульфату. Для визначення іонів металу, які не взаємодіють з металоіндикатором, застосовують метод титрування замісника: до розчину, що аналізують, додають надлишок комплексонату іона металу, який утворює менш стійку комплексну сполуку, ніж іон металу, який визначають. Іони металу, що виділились в еквівалентній кількості до іона, що визначають, відтитровують стандартним розчином комплексону в присутності металохромного індикатора. Якщо іони, які визначають, не взаємодіють з комплексоном, їх спочатку осаджують у вигляді малорозчинної сполуки. Як осаджувач вибирають іон, який зручно визначати комплексонометричним титруванням. Визначають або іон-осаджувач в осаді, або його надлишок у розчині після видалення осаду.

**В розчині трилон Б дисоціює на іони:**



Схематично реакції комплексоутворення з катіонами, що мають різні ступені окислення, можна представити наступними рівняннями:

H2L2- + Ме2+ ↔ [MeL]2- + 2Н+

H2L2- + Ме3+ ↔ [MeL]- + 2Н+

H2L2- + Ме4+ ↔ [MeL] + 2Н+

**Індикатори комплексонометрії**

Трилон Б - це іон коагулянт. Схема дії його заснована на вилученні іонів металу з нерозчинних солей металів і заміщення їх на іони натрію, майже всі солі якого розчиняються у воді, причому незалежно від валентності металу 1 молекула трилона реагує з 1 молекулою металу.

Цінні властивості комплексонів сприяли розробці нових індикаторів для визначення металів. Розрізняють дві групи індикаторів комплексонометрії.

А. Специфічні індикатори, які реагують з певним металом. Так, Fe3+ можна титрувати ЕДТА при pH = 2, беручи у якості індикатора реактиви, що утворюють забарвлені сполуки з Fe3+ (саліцилати, роданіди та інші).

Б. Метало-хромні індикатори – органічні речовини, частіш за все вони мають власне забарвлення і утворюють забарвлені сполуки з мталами. Принцип їх дії покажемо на прикладі найбільш поширеного індикатора – еріохромчорного Т. В діапазоні pH = 7-12 у водному розчині він має синій колір. Комплекси з металами (Ме) забарвлені у червоний колір. При титруванні відбуваються наступні процеси. Еріохром чорний, азобарвник з двома фенольними групами в означеному діапазоні pH можна зобразити як HR2-, реагує з двохзарядним катіоном металу:

HR2- + Me2+ = MeHR.

синій безбарвний червоний

При доливанні розчину ЕДТА під час титрування остання утворює з металом більш стійкий комплекс, витісняючи метал із його сполуки з індикатором:

МеНR + ЕДТА = МеЕДТА + НR2- + 2Н+.

червоний безбарвний безбарвний синій

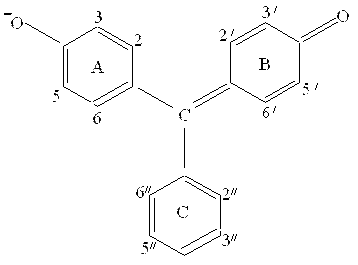
Отже, титрування слід проводити до появи синього забарвлення розчину.

З інших металохромних індикаторів слід згадати мурексид, пірокатехіновий, кселеноловий оранжевий. Вони дають можливість проводити титрування в усіх середовищах – від сильнокислої (кселеноловий оранжевий) до сильно лужної (мурексид).

**Металохромні індикатори комплексонометричного титрування**

Металохромні індикатори являють собою органічні барвники, які здатні змінювати своє забарвлення при утворенні комплексів з йонами металів. Вони мають перевагу в тому, що інтенсивність забарвлення їх комплексів з йонами металів в 10-100 разів більша в порівнянні з іншими індикаторами. Тому чітку зміну забарвлення можна спостерігати при концентрації металохромного індикатора порядку 10–6–10–5 моль/дм3. Вільний індикатор майже завжди забарвлений, і кінець титрування визначається не за зникненням чи появою, а за зміною забарвлення індикатора.

Як індикатори в комплексонометрії застосовуються трифенілметанові барвники. Типовим представником цього класу барвників є бензаурин:



Цей барвник є рН-індикатором, так як у кислому середовищі до атома Оксигену приєднується протон і забарвлення індикатора змінюється від червоного до жовтого. Якщо в положенні 2′′ міститься сульфогрупа, то такі барвники називаються *сульфофталеїнами*, у фталеїнів положення 2′′ зайнято карбоксильною групою.

Фталеїнові та сульфофталеїнові індикатори практично не утворюють комплекси з йонами металів. Але якщо в молекулу такого індикатора по сусідству з фенольною оксигрупою в положення 3, 3′ чи 5, 5′ ввести замісник, який так, як і атом Оксигену, здатен координуватися з йоном металу з утворенням п’яти- чи шестичлен­ного хелатного циклу, то утворена сполука є металоіндикатором. Так як електрони ауксохромних атомів Оксигену належать до тієї елек­тронної системи, яка обумовлює поглинання світла, то коорди­нування йона металу з цими атомами має вплив на забарвлення сполуки. У більшості металоіндикаторів такого типу замісники, здатні утворювати комплекс з йонами металу, є в обох кільцях (А та В), хоча в принципі достатньо , щоб молекула металоіндикатора мала єдину здатну до хелатоутворення структурну групу.

Надзвичайно важливими в комплексонометрії є металохромні індикатори, що являють собою азобарвники.

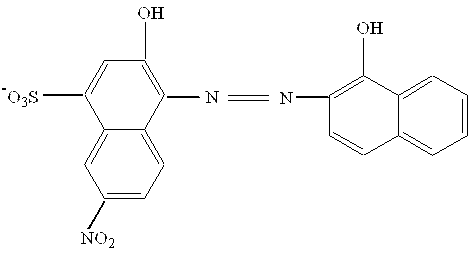
В азобарвниках ароматичні ядра зв’язані між собою через азогру­пи –N=N–. В орто- чи параположенні до хромофорної азогрупи розташовані ауксохромні замісники, найчастіше окси- чи аміногрупи як первинні, так і вторинні та третинні. Всі азобарвники є кислотно-основними індикаторами. При пониженні рН відбувається приєднан­ня Н+-іонів до ауксохромних окси- чи аміногруп або до атома Нітрогену азогрупи:

C:\Users\Irina\Desktop\хпр.PNG

а при підвищенні рН відбувається зворотний процес.

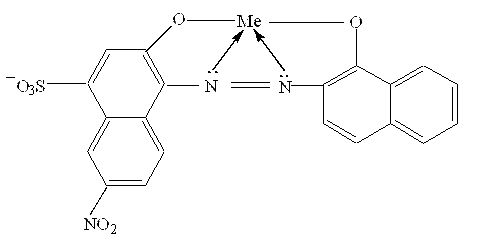
Але якщо в молекулу азобарвника ввести групи атомів, які можуть відігравати роль лігандів, то азобарвник набуває здатність утворювати комплекси з йонами металів. Причому ці групи атомів потрібно ввести так, щоб при комплексоутворенні могли утворюватись п’яти- чи шестичленні хелатні цикли. Якщо до числа лігандів входять ауксохромні групи, комплексоутворення впливає на забарвлення сполуки, яка утворюється. При цьому, якщо йон металу зв’язаний також і з азогрупою, перехід забарвлення буде дуже чітким. Зв'язок азогрупи з йоном металу забезпечується введенням замісників, що виконують роль лігандів, в орто-положення до азогрупи. У багатьох металохромних азоіндикаторів орто-положення зайняті оксигрупами (*о,о*′- диоксиазобарвники), причому ці групи є одночасно і ауксохромами, і лігандами. Інколи як ліганди в орто-положенні виступають карбоксильні групи.

Металохромним індикатором, який найбільш часто застосо­вується в комплексонометричному титруванні , є еріохром чорний Т:



рН<6 – червоне забарвлення

Від’ємний заряд сульфогрупи забезпечує здатність розчинятися у воді. При підвищенні рН розчину відщеплюються гідроген-іони від оксигруп і при рН-6,3 червона форма переходить в синю, яка при рН=11,5 переходить в жовто-оранжеву повністю депротоновану форму. Металокомплекси забарвлені в червоний чи фіолетовий колір, і перехід забарвлення при їх утворенні надзвичайно різкий, якщо реакція відбувається в інтервалі рН=7–11. Для аналітичної практики мають значення лише комплекси з молярним співвідношенням 1:1,



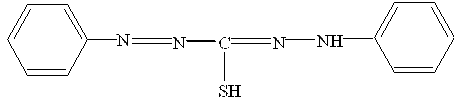
Металокомплекс еріохрому чорного Т

Так як при тих малих концентраціях індикатора і йонів металу, які відповідають кінцевим точкам комплексонометричних титрувань, комплекси з молярним співвідношенням 1:2 (на один моль йонів металу 2 моля індикатора) є в дуже незначній кількості і їх можна не враховувати.

Дотепер відомо близько 100 різних металохромних індикаторів, що є азобарвниками. Більшість з них є моноазобарвниками – похідними бензену чи нафталену, причому у похідних нафталену азогрупи можуть бути як в α-, так і в β-положенні. Близько чверті індикаторів є *о,о*′-диоксиазобарвниками, які утворюють зв’язки з металом аналогічно еріохрому чорному Т, інші індикатори є *о*-окси-*о*′-карбоксиазобарвниками, в яких йон металу координується з атомом Оксигену карбоксильної групи, атомом Нітрогену та атомом Оксигену оксигрупи. Ряд індикаторів є похідними піридину, в яких азогрупа розташована поряд з атомом Нітрогену піридину, і, крім того, в орто-положенні до оксигрупи, зв’язаної з ароматичним ядром.

Особливо стійкі комплекси піридинових азоіндикаторів з Со2+, Nі2+, Сu2+, Zn2+, Сd2+.

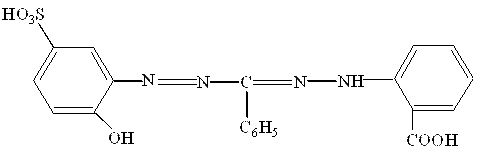
Особливим видом азобарвників є формазани. Серед дифенілформазанів важливе значення мають дітізон і цинкон.



Дітізон застосовується для визначення Na+, Al3+, Ni2+, Zn2+, Cd2+, Pb2+, Bi3+. Особливістю таких індикаторів є те, що при утворенні комплексів з йонами металів відбувається відщеплення Н+-іонів не тільки від замісників кислотного характеру, а також і від гідразогрупи.

Дітізон має зелене забарвлення, а його комплекси з йонами металів забарвлені у жовтий, червоний чи фіолетовий колір. Йон металу у комплексах координується з атомом Сульфуру і атомом Нітрогену азо- чи гідразогрупи. Внаслідок поганої розчинності у воді цього індикатора і його комплексів з йонами металів, титрування проводять у водно-ацетоновому чи водно-спиртовому середовищі.

Інший представник дифенілформазанів – цинкон



Застосовується для визначення Zn2+, Ca2+. Цинкон у сильнокислому середовищі має червоно-фіолетове забарвлення, при рН=4,5 забарвлення переходить у жовте, а при рН=8,3 – у червоно-оранжеве. Комплекс індикатора з Zn2+ забарвлений у синій колір; в цьому комплексі йон металу координується з обома атомами Нітрогену, безпосередньо сполученими з бензеновими ядрами, та з атомом Оксигену одного із замісників, що знаходиться в орто-положенні до азо- чи гідразогрупи. Титрування йонів Zn2+ у присутності цинкону проводять при рН близько 10 бо в таких умовах перехід забарвлення є найбільш чітким. Цинкон використовують також і для визначення Ca2+-іонів у присутності Mg2+-йонів титруванням розчином β,β′-диамінодиетилгліколевого етеру N,N,N′,N′-тетраоцтової кислоти (ГЕДТА).

Здатність утворювати сполуки з йонами металів мають оксихінони. Утворювати комплекси з йонами металів здатні прості оксибензохінони, але особливо оксинафтохінони та оксиантрахінони. Серед металоіндикаторів, що відносяться до класу оксихінонів, важливими є родизонова кислота, хлоранілова кислота, нафтоловий пурпуровий, алізарин S, кармінова кислота. Особливо часто застосовують металоіндикатор алізарин, у який введена сульфогрупа для підвищення розчинності барвника.

**Пряме титрування**

Спосіб прямого титрування полягає в тому, що до певного об'єму розчину речовини, яку визначають, додають краплями титрант до досягнення кінцевої точки титрування. Пряме титрування застосовується у тих випадках, коли хімічна реакція між титрантом і речовиною, що визначають, відповідає усім вимогам до реакцій об’ємного методу аналізу.

**Зворотне титрування** (титрування за залишком)

До розчину досліджуваної речовини додають точно виміряний надлишок допоміжного титранту, який взаємодіє з речовиною. Після завершення реакції надлишок титранту, що не прореагував, визначають прямим титруванням іншим титрантом. Метод використовують у випадках, коли досліджувана речовина безпосередньо не взаємодіє з титрантом, або реакція між ними відбувається повільно, досліджувана речовина летка або неможливо підібрати індикатор для прямого титрування.

Наприклад, концентрацію розчину амоніаку визначають зворотним титруванням через його леткість – якщо проводити аналіз способом прямого титрування розчином хлоридної кислоти, то за той час, що буде відбуватись титрування, певна кількість амоніаку встигне звітритись. А так до відповідного об'єму розчину амоніаку додають надлишок титрованого розчину хлоридної кислоти, реакція між амоніаком і хлоридною кислотою відбувається миттєво в розчині, а залишок хлоридної кислоти потім відтитровують розчином натрію гідроксиду.

 Головними перевагами застосування комплексонів є те, що вони утворюють комплексні сполуки практично з усіма катіонами металів (навіть з такими, які не схильні до комплексоутворення), причому стійкість цих сполук залежить від рН середовища, завдяки чому можна збільшувати селективність визначення; зрештою реакції між катіонами металів і комплексонами відбуваються стехіометрично і у співвідношенні 1:1.

**Похибки титрування при визначенні  алюмінію, купруму, нікелю**

Коли логарифми умовних констант відрізняються більше ніж на 4 одиниці, іони металів можна титрувати послідовно, маючи похибку при встановленні першого стрибка титрування не більшу +--  1%. На практиці ця умова виконується достатньо рідко і можливості прямого комплексонометричного титрування використовують як відокремлення ком­по­нен­тів, так і маскування.

**Приготування і стандартизація робочого розчину трилону Б**

Робочими розчинами в комплексонометрії є розчин трилону Б з концентрацією , яка тотожна 0,05 н. розчину трилону Б (fекв ½). Його готують з фіксаналу, а за його відсутності – за точною наважкою, беручи до уваги, що молярна маса трилону Б дорівнює 372,25  г/моль, фактор еквівалентності – 1/2, молярна маса еквіваленту – 186,13 г/моль.  Стандартизують цей розчин за первинними 0,05 н. розчинами ZnCl2 або MgSO4·7H2O

Під стандартизацією розчину титранту мають на увазі встановлення його точної концентрації з відносною похибкою, що звичайно не перевищує ± 0,1%. Висока точність, з якою можна визначити концентрацію титранту, є обов'язковою умовою, що забезпечує необхідну точність титриметричного визначення.

Розрізняють приготовані і встановлені розчини титрантів. Приготовлені розчини отримують шляхом розчинення точного навішування ретельно очищеного вихідної речовини в певному обсязі води або іншого розчинника. Так готують, наприклад, титрований розчин NaCl, K2Cr2O7 та ін.

Однак багато розчинів приготувати таким шляхом не можна, тому що не завжди можна отримати вихідні речовини в стані, придатному для цієї мети, наприклад NaOH, KMnO4 і ін. В таких випадках готують встановлений розчин - це розчин титранту, концентрація якого відома лише приблизно, потім його стандартизують, тобто. встановлюють концентрацію з необхідною точністю. Для стандартизації титрантів застосовують спеціальні речовини, так звані первинні стандарти.

Ці речовини повинні мати:

- склад, який точно відповідає хімічній формулі,

- бути стійкими на повітрі,

- мати, по можливості, велику молярну масу еквівалента,

- бути доступними і легко очищатися від домішок.

ВИСНОВОК

Комплексонометрія - метод, що базується на використанні реакцій утворення стійких комплексних сполук елементів з амінополікарбоновими кислотами найчастіше трилоном Б. Титранти утворюють з катіонами ряду металів (Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cu, Zn та ін.) комплексні сполуки у співвідношенні 1:1 незалежно від валентності іона металу. Кінцеву точку титрування визначають візуально з використанням металохромних індикаторів, а також потенціометрично, фотометрично та іншими методами. Металохромні індикатори утворюють у водних розчинах з іонами металу забарвлені комплекси, менш міцні, ніж комплекс металу з трилоном Б. Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б значною мірою залежить від рН-середовища.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія: Навчальний посібник з теоретичних основ аналітичної хімії. – Львів: Видавн. Центр Львівського національного університету імені Івана Франка. – 2001. – С. 192-201.

2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн.2. – М.: Высш. шк. – 2001. – С. 209-244.

3. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. Кн. 2. – М.: Высш. шк. – 1982. – С. 90-104.

4. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова, Кн. 2. –М.: Высш. шк. –2002.– С.60-82.

5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М., 1970.

6. Янсон Э.Ю., Путнин Я.К. Теоретические основы аналитической химии. — М., 1980.

7. Гайдукевич О.М., Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія. – Харків “Основа”, 2000. – С. 251-260.