

12 Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії.

Реакції комплексоутворення не менш широко, ніж протолітичні, використовуються в аналітичній практиці:

- 1) у якісному аналізі для виявлення іонів: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$; NiDm_2 та інші;
- 2) як маскуючі агенти: Al^{3+} , Fe^{3+} - іони, які заважають, маскують зв'язуванням в FeF_6^{3-} , AlF_6^{3-} . Маскуючі агенти: лимонна, винна, щавлева та інші кислоти;
- 3) для розділення (особливо в екстракційних методах): $\text{FeCl}_2^+ \rightarrow$ в екстракт, $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-, \text{I}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \downarrow \text{AgI}$.
- 4) для визначення багатьох елементів у кількісному аналізі – титриметрія, спектрофотометрія, гравіметрія.
- 5) як конкуруючі рівноваги для управління перебігом інших реакцій, наприклад, осадження: $\text{AgCl} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{AgNH}_3^+ + \text{Cl}^-$; $\text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Що ж таке комплексна сполука, чим вона відрізняється від класичних електровалентних сполук? Визначення Грінберга: комплексні сполуки – це сполуки, при об'єднанні компонентів котрих утворюються позитивно чи негативно заряджені іони, які здатні існувати як у розчинах, так і в кристалах. Окремий випадок заряду – нульовий. Це достатньо ємне визначення, яке відповідає реаліям існування комплексних сполук.

Комплексами називають складні сполуки, утворені з двох або більше різних іонів чи молекул, які здатні до самостійного існування. Відповідно до координаційної теорії Вернера (1853 р.) **комплексоутворювачем** є позитивно заряджений іон, який займає центральне положення в молекулі комплексної сполуки. Його ще називають центральним іоном (Me^{n+} – ц.і.). З ним зв'язані іони або молекули, які називаються **лігандами** або **адендами** (L). Центральним іон з лігандами утворюють **внутрішню сферу комплексної сполуки**, яку при написанні беруть у квадратні дужки. Іони, що розміщуються за внутрішньою сферою, утворюють **зовнішню сферу**. Число, що показує скільки лігандів координується навколо центрального атома, називається координаційним (n). Наприклад, $[\text{AlF}_6]\text{Cl}_3$, $[\text{PtCl}_6](\text{NO}_3)_4$.

Розділення сполук на комплексні та прості умовне (NaCl у кристалі – це комплексна сполука). Всі частинки, які входять у комплексну сполуку, можуть існувати самостійно - $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (Ni^{2+} , NH_3).

Особливості координаційних сполук:

- а) висока координація: $n=2-12$;
- б) колективізація зв'язків MeL_n , тобто, зв'язки M-L усереднені;
- в) розподіл зв'язків у просторі за рахунок участі d та f-орбіталей Me^{n+} , які приймають участь у зв'язуванні. Останнє обумовлює структуру комплексних сполук – тетраedr, октаedr, площинну симетрію. Від симетрії залежать властивості комплексних сполук.

Координаційне число залежить від електронної будови іона металу та його заряду: для Me^{4+} , Me^{3+} характерне максимальне к.ч. – $n=6$, для Me^{2+} – $n=4$, для Me^+ – $n=2$. Координаційне число визначає конфігурацію комплексу: FeF_6^{3-} , $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $n=6$ – октаedr; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $n=2$ – лінійна структура; NiCl_4^{2-} $n=4$ – тетраedr.

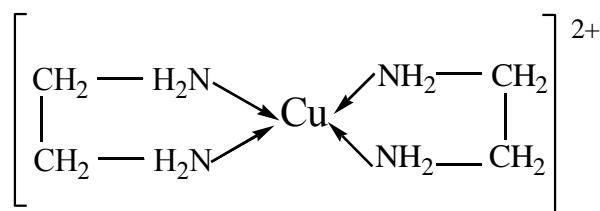
Основною характеристикою лігандів є дентатність. Дентатність вказує на кількість зв'язків, які ліганд здатен утворити з центральним іоном і пов'язана з кількістю донорних атомів у ліганді. Розрізняють монодентатні та полідентатні (бі-, три-, тетра- і більше дентатні) ліганди.

Так молекула диметилгліоксиму $\text{HO}-\text{N}=(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$ має два донорні атоми Нітрогену, тому її дентатність дорівнює 2.

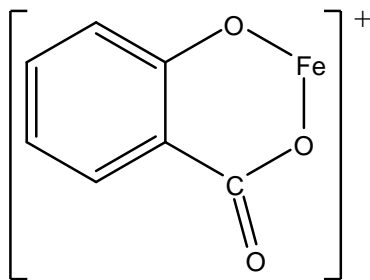
Комплексні сполуки, в яких молекули органічних сполук приєднуються до центрального іона металу не одним, а кількома донорними атомами називаються клішнеподібними, хелатними (від англ. *chelate* – клішня) або внутрішньоконкомплексними сполуками.

Прикладами таких внутрішньоконкомплексних сполук можуть бути:

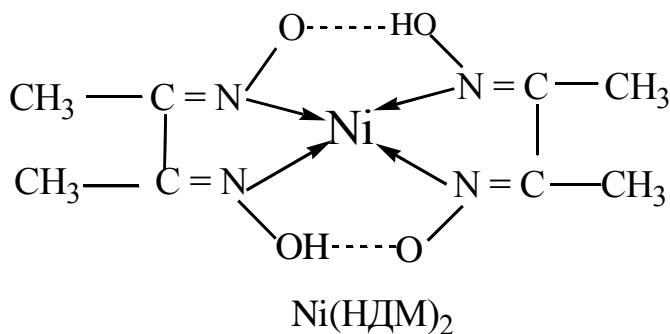
- 1) етилендіамінові комплекси металів: комплекс купруму з етилендіаміном



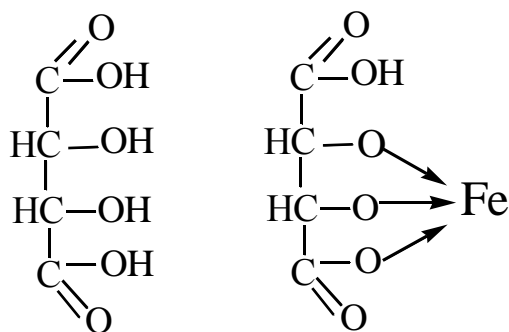
2) комплекс Fe^{3+} з саліциловою кислотою:



3) комплекс Ni^{2+} з диметилгліоксимом



4) комплекс Fe^{3+} з тартратною кислотою $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.



Ще однією властивістю комплексних сполук є ізомерія: структурна - різне розташування лігандів у комплексі:

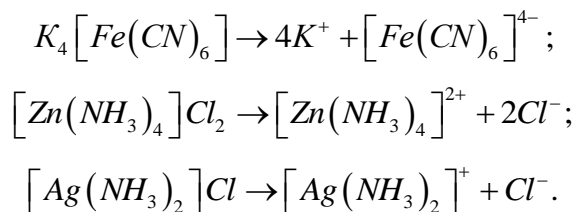


Існує також оптична ізомерія: оптичні ізомери відрізняються оптичною активністю до поляризованого світла (+,-).

Лігандами можуть бути неорганічні сполуки – це іони або полярні молекули – I^- , CN^- , NO_3^- , OH^- , H_2O , NH_3 , SO_4^{2-} , $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)}$, органічні ліганди, в яких є атоми хоча б з однією неподіленою парою електронів:

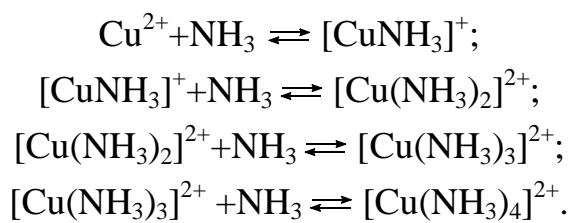


У розчинах комплексні сполуки дисоціюють на зовнішню та внутрішню сфери за типом сильного електроліту.



Залежно від заряду внутрішньої сфери розрізняють аніонні, катіонні та нейтральні комплексні сполуки. Аніонні комплекси мають заряд “мінус” (-), катіонні – (+), заряд нейтральних комплексів дорівнює нулю (0).

Експериментально встановлено, що комплексні сполуки утворюються ступінчасто:

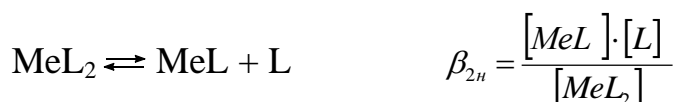
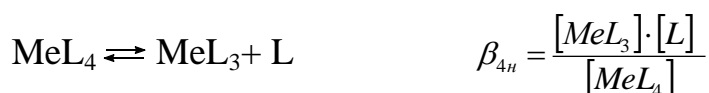


Стійкість комплексних сполук оцінюється константою стійкості β , яка пов’язана з енергією утворення комплексу: $\Delta G = -RT \ln \beta$:

$$\beta = \frac{a_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{NH_3}^4} - \text{загальна}; \quad \beta = \frac{a_{[CuNH_3]^+}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{NH_3}} - \text{ступінчаста}.$$

Наведені вище рівняння, в яких концентрації речовин виражено через активності, характеризують термодинамічну константу стійкості. Константи нестійкості це зворотні до β величини ($\beta_n = 1/\beta$). Якщо в рівнянні для константи рівноваги комплексоутворення привести рівноважні концентрації, одержимо концентраційні константи стійкості. Їх величини залежать від іонної сили розчину.

Фізична сутність константи нестійкості:

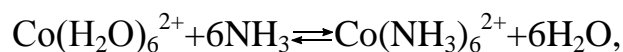




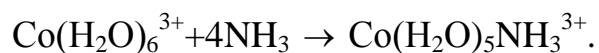
при $[\text{Me}] = [\text{MeL}_n]$ $\beta_n = [\text{L}]^n$, тобто для зв'язування всього Me необхідно, щоб $[\text{L}]^n > \beta_n$. При $[\text{L}]^n = \beta_n$ і $[\text{Me}] = [\text{MeL}_n]$ тільки 50% металу зв'язано в комплекс. Якщо $[\text{MeL}_n] = [\text{L}]^n = 1$ моль/л; $\beta_n = [\text{Me}]$, тобто чим менша $[\text{Me}]$ необхідна для утворення комплексної сполуки, тим вона стійкіша.

Ступінчаста константа $\beta_{2n} = \frac{[\text{MeL}] \cdot [\text{L}]}{[\text{MeL}_2]}$; при $[\text{MeL}] = [\text{MeL}_2]$, $[\text{L}] = \beta_{2n}$. Для повного

перетворення MeL в MeL₂ необхідно збільшити концентрацію L: $[\text{L}] > \beta_{2n}$. Ці рівняння свідчать про те, що концентрація ліганду є важливим чинником, який дозволяє керувати рівновагами комплексоутворення. Стійкість комплексних сполук залежить від природи комплексоутворювача і ліганду. Ми розібрали термодинамічну стійкість. Крім термодинамічної стійкості комплексні сполуки характеризуються кінетичною стійкістю. За цією стійкістю комплекси поділяються на лабільні та інертні. Лабільні швидко обмінюються лігандами:



а інертні дуже повільно:



Кінетична стійкість залежить від електронної будови центрального іона та може бути використана для визначення одного іона металу у присутності іншого.

12.1. Конкуруючі рівноваги

Одним з чинників, які дозволяють керувати перебігом реакцій комплексоутворення є концентрація ліганду L: $\beta_{1n} = \frac{[\text{Me}] \cdot [\text{L}]}{[\text{MeL}]}$, щоб максимально зв'язати Me^{m+} в комплекс, необхідно брати $[\text{L}] \gg \beta_{1n}$. Другим чинником можуть бути конкуруючі реакції. Конкуруючими можуть бути реакції гідролізу Me^{m+}, протонування лігандів, які є аніонами слабких кислот. При гідролізі утворюються гідрокомплекси: Me(OH)^{(m-1)+}, Me(OH)₂^{(m-2)+} ... Me(OH)_n.



Загальна концентрація іона металу дорівнює сумі концентрацій всіх форм існування металу в розчині $C_{\text{Me}} = [\text{Me}] + [\text{MeOH}] + [\text{Me}(\text{OH})_2] + \dots + [\text{Me}(\text{OH})_n]$.

$$\frac{1}{\beta_1} = \frac{[Me] \cdot [OH]}{[MeOH]}, \frac{1}{\beta_2} = \frac{[MeOH] \cdot [OH]}{[Me(OH)_2]}, \dots, \frac{1}{\beta_n} = \frac{[Me(OH)_{n-1}] \cdot [OH]}{[Me(OH)_n]},$$

де $\beta_1, \beta_2, \beta_n$ – ступінчасті константи стійкості гідроксокомплексів.

$[MeOH] = \beta_1 [Me][OH^-]$; $[Me(OH)_2] = \beta_2 [MeOH][OH^-] = \beta_1 \beta_2 [Me][OH^-]^2$;

$[Me(OH)_n] = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [Me][OH^-]^n$.

Тоді загальна концентрація металу в розчині дорівнює

$C_{Me} = [Me](1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_1 \beta_2 [OH^-]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [OH^-]^n)$,

де $(1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_1 \beta_2 [OH^-]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [OH^-]^n) = \alpha$. Тоді $[Me] = C_{Me} / \alpha$.

Мольна частка Me складає: $\nu(Me) = \frac{[Me]}{C(Me)} = \frac{1}{\alpha}$; $\beta_n^r = \frac{C_{Me} \cdot [L]^n}{[MeL_n] \cdot \alpha}$; $\beta^r = \frac{[MeL_n] \cdot \alpha}{C_{Me} \cdot [L]^n}$.

Одержані реальні константи враховують конкуруючі рівноваги гідролізу.

Протонування ліганду: $L + H^+ \rightarrow HL$; $LH + H^+ \rightarrow H_2L$.

$$K_{A_1} = \frac{[H^+] \cdot [L]}{[HL]}, K_{A_2} = \frac{[H^+] \cdot [HL]}{[H_2L]},$$

$$C(HL) = [HL] + [H_2L] + [L] = [L] + [H^+] [L] / K_{A_1} + [H^+]^2 [L] / K_{A_1} K_{A_2} =$$

$$= [L] (1 + [H^+] / K_{A_1} + [H^+]^2 / K_{A_1} K_{A_2}); (1 + [H^+] / K_{A_1} + [H^+]^2 / K_{A_1} K_{A_2}) = \alpha; [L] = C_{[HL]} / \alpha.$$

$$\beta = \frac{C^n(L) [Me]}{[MeL_n] \cdot \alpha}.$$

12.2. Органічні ліганди

Органічні ліганди використовуються частіше в аналізі, ніж неорганічні тому, що вони, як правило, утворюють більш стійкі комплекси; часто їх комплекси забарвлені; для органічних лігандів існує більше можливостей змінювати їх хіміко-аналітичні властивості введенням замісників, які змінюють стійкість, розчинність, забарвлення комплексів тощо.

Органічні ліганди характеризуються присутністю солеутворюючих та донорних груп, іноді одна група є і солеутворюючою, і донорною - тоді її називають функціонально-аналітичною групою (ФАГ).

Солеутворюючі групи: -OH; -COOH; -SO₃H; -SH.

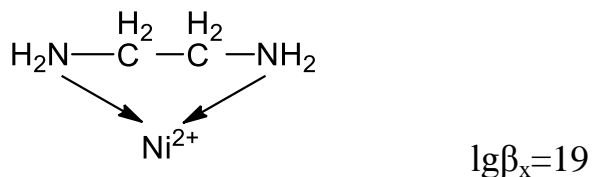
Донорні групи: $=C=O:$ $\begin{array}{c} -S: \\ | \\ H \end{array}$ $\begin{array}{c} -N: \\ | \\ OH \end{array}$

Група -COOH солеутворююча за рахунок H⁺, і донорна – за рахунок -C=O, це можна віднести і до =NOH, -SH груп.

Органічні ліганди можуть утворювати прості комплексні сполуки тільки з електровалентними зв'язками $Me(C_2O_4)_n^{m-}$, та складні хелати, в яких є як

електровалентні, так і донорно-акцепторні зв'язки. Наприклад, нікель диметилглюксимат – це хелат.

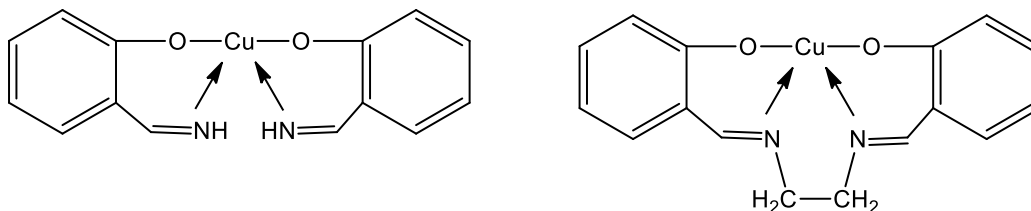
Хелати значно стійкіші ніж прості комплексні сполуки. Якщо порівняти простий нікель аміакат $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ($\lg\beta=8$) та комплекс нікелю з етилендіаміном



Маємо велику різницю в константах стійкості, різницю логарифмів яких називають хелатним ефектом. $\text{XE} = \lg\beta_x - \lg\beta = 19 - 8 = 11$.

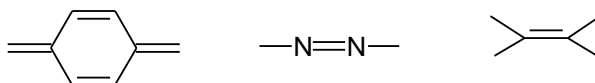
Хелатний ефект – це різниця між стійкістю хелата та простого комплексу з однаковими донорними атомами і однаковим їх числом: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, NiEn^{2+} мають 2 донорні атоми нітрогену N.

На стійкість хелатів впливає кількість утворених циклів та їх розміри. Чим більше кількість циклів, тим вище стійкість хелату. Найбільш стійкими є п'яти- та шестичленні цикли (за рахунок зниження ентропії), трьохчленні та семичленні і більше цикли мають дуже напружені зв'язки, чотирьохчленні теж досить стійкі. Кількість циклів можна змінювати введенням замісників, наприклад, якщо ввести групу $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$, число циклів в комплексі купруму збільшиться, стійкість підвищиться

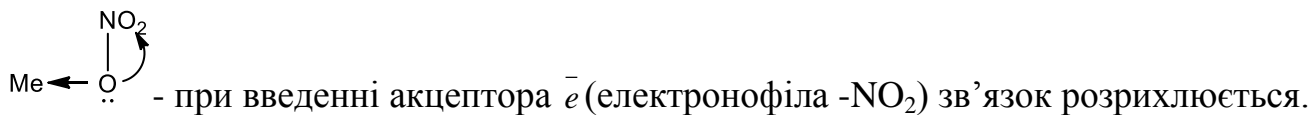


Змінюючи замісники, можна змінити розчинність – гідрофільні замісники підвищують розчинність, це $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ групи. Якщо утворюється нейтральний хелат, він завжди менш розчинний, ніж реагент. Гідрофобні замісники – бензольне, фенольне кільця знижують розчинність хелатів. Цей ефект використовують в гравіметрії: збільшення молярної маси підвищує точність визначення, а зменшення розчинності підвищує чутливість визначення.

Для одержання забарвлених комплексів вводять хромофорні замісники:

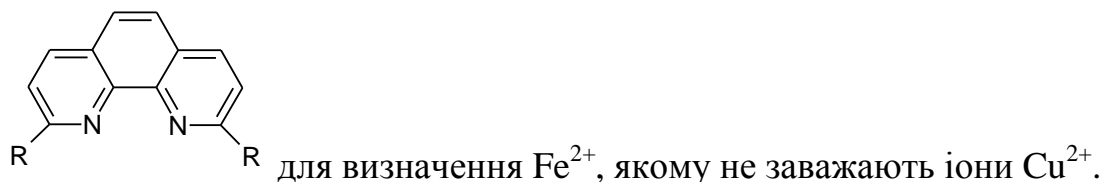
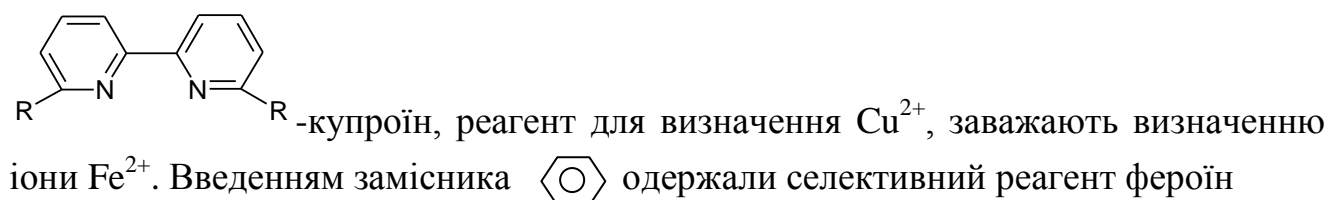


Керувати стійкістю комплексів можна введенням нуклеофільних замісників, які зміцнюють зв'язок Me-L, та електрофільних, які їх послаблюють.



Стеричні ефекти можна використати для синтезу селективних лігандів.

Наприклад



12.3. Комплексонометрія

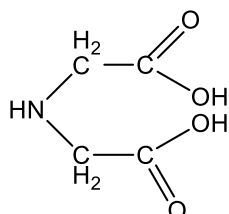
Як і інші типи реакцій, реакції комплексоутворення використовують в титриметрії. Серед реакцій утворення комплексних сполук іонів металів з неорганічними лігандами використовують гідраргірум (II) галогеніди, алюміній, цирконій (IV) фториди, ціаніди деяких металів. На реакціях утворення цих комплексів ґрунтуються меркуриметрія, ціанідометрія та інші. Але комплекси з малодентатними неорганічними та органічними лігандами утворюються ступінчасто, константи стійкості MeL , $\text{MeL}_2 \dots \text{MeL}_n$ відрізняються незначно, тому стрибок титрування невеликий або зовсім відсутній, що утруднює або зовсім не дозволяє фіксувати точку еквівалентності.

Ряд полідентатних лігандів реагують з іонами металів у простому стехіометричному співвідношенні (часто 1:1), утворюючи стійкі комплекси. Титрування з використанням полідентатних лігандів називають комплексонометрією або хелатометрією. Початок використання органічних реагентів у титриметрії поклав Г.Шварценбах у 1945р. Такі титранти називали комплексонами. Шварценбах відніс до цієї групи поліамінооцтові кислоти. Зараз відомо дуже багато комплексонів.

12.3.1. Класифікація комплексонів

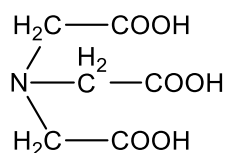
В титриметричному аналізі важливе місце займає комплексометричне титрування. Свою назву комплексометричне титрування одержало від назви реагентів, що застосовуються в комплексометричному титруванні. Ці реагенти називаються комплексонами.

Комплексо́ни – це органічні сполуки, похідні амінополікарбонівих кислот, найпростішою з яких є імінодіоцтова кислота

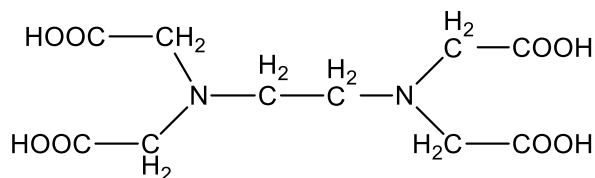


Найбільш поширені наступні комплексо́ни:

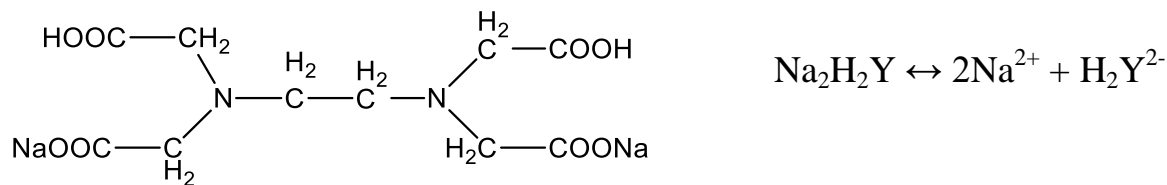
1) Комплексо́н I – нітрилтриацетатна кислота (H_3Y):



2) Комплексо́н II – етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА, H_4Y):



3) Комплексо́н III (трилон Б) - динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (Na_2H_2Y):



Так як вільна етилендіамінтетраацетатна кислота досить малорозчинна у воді, тому в аналітичній практиці використовують її двозаміщену натрієву сіль (трилон Б, комплексо́н III). Атоми Нітрогену в молекулі трилону Б проявляють основні властивості і здатні протонуватися, тому у водних розчинах структура Na_2EDTA відповідає формулі

12.3.3. Умови комплексонометричних визначень.

Оскільки концентрація вільного Y^{4-} залежить від рН розчину, реакції утворення комплексів з різними іонами металів теж залежать від рН (рис. 12.1). Хелат має три п'ятичленні цикли, які обумовлюють високу стійкість. d- та р-метали утворюють більш стійкі комплекси ніж s-елементи, тому вони утворюються в кислому середовищі, а останні – в лужному.

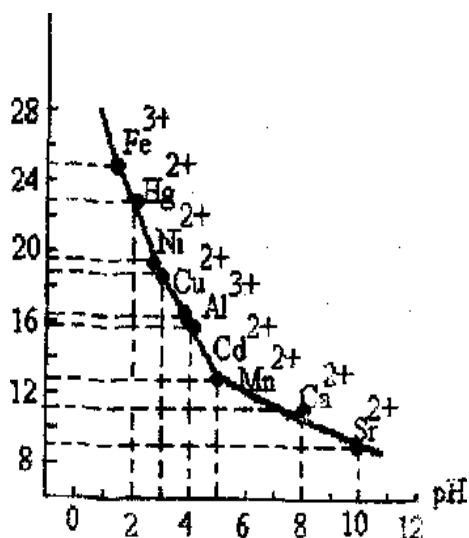
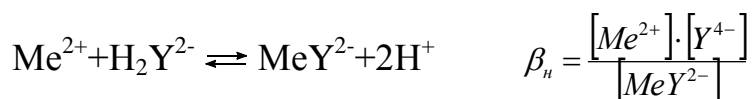


Рис. 12.1 Мінімальні значення рН, необхідні для титрування різних катіонів металів

Вплив кислотності особливо сильно проявляється при титруванні іонів тих металів, які утворюють порівняно малостійкі комплекси. Це іони Mg^{2+} , Ca^{2+} та деяких інших металів, які можна відтитрувати лише в лужному середовищі. Катіони багатьох металів титруються в аміачно-амонійному буферному розчині. Іони тих металів, що утворюють досить стійкі комплекси, наприклад Fe^{3+} - іони, можуть бути відтитровані не тільки в нейтральному або в слабкокислому, але і в досить кислому розчині.

Залежність комплексоутворення іонів металу з Y^{4-} від рН дозволяє широко використовувати комплексон III в титриметрії навіть для сумісного визначення двох іонів. Розглянемо, як можна використати цю залежність для розрахунків необхідної кислотності для титрування того чи іншого іону.



В точці еквівалентності $[Me^{2+}] = C(H_4Y)$, а $[MeY^{2-}] = C(Me^{2+})$. Концентрацію Y^{4-} знаходять з урахуванням конкуруючих рівноваг його протонування:

$$[Y^{4-}] = \frac{C(H_4Y) \cdot K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot K_{A3} \cdot K_{An}}{[H^+]^4 + K_{A1} \cdot [H^+]^3 + K_{A1}K_{A2}[H^+]^2 + K_{A1}K_{A2}K_{A3}[H^+] + K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot K_{A3} \cdot K_{An}} = C(H_4Y) \cdot \alpha$$

Мольна частка Y^{4-} $\alpha = \frac{[Y^{4-}]}{C(H_4Y)}$. Запишемо β_n у такому вигляді:

$$\beta_n = \frac{[Me^{2+}] [Y^{4-}] [Me^{2+}]}{[MeY^{2-}] [Me^{2+}]}$$

Так як у точці еквівалентності $C(H_4Y)=[Me^{2+}]$, то $[Y^{4-}]/[Me^{2+}]=\alpha$, а $\beta_n^r = \frac{[Me^{2+}]^2}{[MeY^{2-}]} \cdot \alpha$, тобто це є реальна β_n комплексонату з урахуванням реакцій протонування Y^{4-} . Так як у точці еквівалентності $[MeY^{2-}]=C(Me^{2+})$, то $\beta_n^r = \frac{[Me^{2+}]^2}{C(Me^{2+})} \cdot \alpha$, відношення $[Me^{2+}]/C(Me^{2+})$ характеризує точність титрування, бо $[Me^{2+}]$ є недотитрованою часткою Me^{2+} : $[Me^{2+}]/C(Me^{2+})=T$, де T – точність титрування.

$$\beta_n^r = \frac{[Me^{2+}]^2 \cdot C(Me^{2+})}{C(Me^{2+}) \cdot C(Me^{2+})} \cdot \alpha = C(Me^{2+}) \cdot T^2 \cdot \alpha.$$

За формулою $\beta_n^r = C(Me^{2+}) \cdot T^2 \cdot \alpha$ розраховують рН розчину, при якому необхідно титрувати Me^{n+} . Величини α наведені в таблиці 9.1.

Таблиця 12.1. - Величини $\alpha(Y^{4+})$ для ЕДТА залежно від рН.

рН	$\alpha(Y^{4+})$	рН	$\alpha(Y^{4+})$
1,0	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Приклади: $C(Al^{3+})=0,001$ моль/л; $\beta_n(AlY^-)=7,4 \cdot 10^{-17}$, рН-?

Точність титрування – 0,1%, тобто $T=10^{-3}$. Розраховуємо α :

$$\alpha = \frac{\beta_n}{C(Me^{2+}) \cdot T^2} = \frac{7,4 \cdot 10^{-17}}{10^{-3} \cdot 10^{-6}} = 7,4 \cdot 10^{-8}.$$

За даними таблиці 12.1 $\alpha=7,4 \cdot 10^{-8}$ знаходиться між рН 4 і 5, тобто близько рН=4,5. Таким же чином знаходимо, що для титрування іонів Fe^{3+} необхідний рН=1,5, а для $Ca^{2+}=11,0$. Стрибок на кривих титрування залежить як від β_n , так і від рН. Для повноти перебігу реакції β_n повинна бути більше 10^8 .

12.3.4. Криві титрування

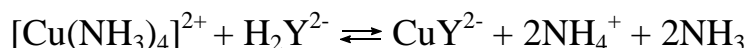
Криві титрування являють собою графічні залежності $pM = -\lg[M]$ від ступеня відтитрованості. При комплексометричному титруванні, як і при будь-якому іншому титруванні, найбільш значна зміна концентрації іонів металів, що титруються, відбувається поблизу точки еквівалентності.

На кривій титрування з'являється стрибок, величина якого залежить від:

а) початкової концентрації іонів, що титруються: чим більша концентрація іонів, тим більша величина стрибка;

б) рН розчину;

в) величини так званої умовної константи стійкості конкуруючого комплексу (наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), що використовується при титруванні: чим менша ця величина, тим стрибок на кривій титрування буде більший;



г) величини так званої умовної константи стійкості комплексу, що утворюється при титруванні: чим більша ця величина, тим більший стрибок на кривій титрування.

12.3.5. Індикатори в комплексонометрії

Для фіксації точки еквівалентності в комплексонометричному титруванні використовують візуальний або інструментальні методи. При візуальному способі визначення кінцевої точки титрування застосовують кислотно-основні та **металоіндикатори**.

Так як при взаємодії визначуваного катіона з комплексоном відбувається виділення іонів водню в кількості еквівалентній катіонам, то їх можна відтитрувати лугом у присутності кислотно-основного індикатора, наприклад фенолфталеїна.

Металоіндикаторами називають органічні сполуки, які утворюють з титрованим іоном металу забарвлену комплексну сполуку, стійкість якої нижча за стійкість метал комплексонату. Металоіндикатори можна поділити на дві групи:

1) індикатори, які самі не мають забарвлення, але утворюють забарвлені комплекси з іонами металів. Наприклад, при комплексонометричному титруванні заліза (III), як індикатор, використовують саліцилову або сульфосаліцилову кислоту (комплекс червоного кольору), при визначенні бісмуту (III) – тіосечовину (комплекс жовтого кольору).

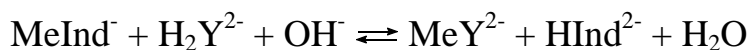
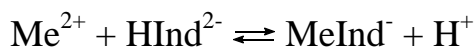
2) забарвлені органічні сполуки, до складу молекул яких входять хромофорні групи. Такі індикатори утворюють з іонами металів внутрішньокмлексні сполуки, які за забарвленням відрізняються від самих індикаторів. Ці індикатори називаються **металохромними**, до них відносяться:

а) **азобарвники** (містять азогрупу $-\text{N}=\text{N}-$), наприклад, еріохром чорний Т, арсеназо III, та ін.;

б) *трифенілметанові барвники*: ксиленовий оранжевий, пірокатехіновий фіолетовий, метилтимоловий синій.

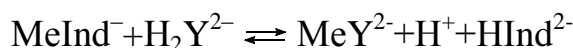
в) *інші індикатори*: дитизон, алізарин, мурексид та інші.

При комплексонометричному визначенні перебігають наступні реакції:

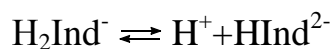


Вимоги до металоіндикаторів:

1. Константи стійкості комплексів MeY^{n-} повинні перевищувати константи стійкості комплексів MeInd на 1-4 порядки.
2. Комплекси іонів металів з індикаторами повинні бути кінетично лабільними і швидко переходити в етилендіамінтетраацетатні комплекси при дії ЕДТА.
3. Зміна забарвлення в кінцевій точці титрування повинна бути контрастною.



червоний синій



червоний синій



$$\beta_n(\text{MeInd}^-) = \frac{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{HInd}^{2-}]^n}{[\text{MeInd}^-]^n};$$

$$\text{p}\beta_n(\text{MeInd}^-) = \text{pMe} + \text{lg}([\text{MeInd}^-]/[\text{HInd}^{2-}]);$$

$$\text{pMe} = \text{p}\beta_n(\text{MeInd}^-) - \text{lg}([\text{MeInd}^-]/[\text{HInd}^{2-}]).$$

Один колір на фоні іншого людське око добре фіксує коли концентрація однієї забарвленої сполуки перевищує іншу у дев'ять-десять разів. Тому інтервал переходу забарвлення знаходиться в межах: $\Delta \text{pMe} = \text{p}K_n(\text{MeInd}^-) \pm 1$.

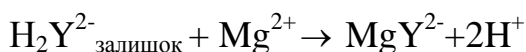
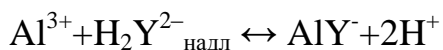
12.3.6. Способи титрування в комплексонометрії

Пряме титрування: $\text{Me}^{n+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \leftrightarrow \text{MeY}^{(n-4)} + 2\text{H}^+$

Прямим титруванням визначають іони Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} та інші (біля 30 елементів).

Якщо $\Delta \text{lg} \beta = \text{lg} \beta(\text{Me}_1\text{Y}) - \text{lg} \beta(\text{Me}_2\text{Y}) \geq 4$, можна титрувати Me_1 та Me_2 послідовно.

Зворотне титрування використовують у тих випадках, коли не можливо підібрати індикатор, або іон металу дуже повільно реагує з H_2Y^{2-} :



При цьому необхідна умова $\beta_{\text{AlY}^-} > \beta_{\text{MgY}^{2-}}$.