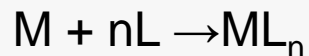


№ 8 Дәріс

**Комплексонометрлік титрлеудің
сипаттамасы, жіктелуі. Титрлеудің соңғы
нүктесін анықтау тәсілдері.
Металлхромды индикаторлар.**

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

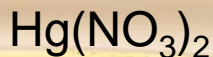


Комплексометрлік әдісте пайдаланылатын реакцияларға келесі талаптар қойылады:

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

Комплексометрлік титрлеу әдісі

Меркуриметрлік



Титрант

Комплексонометрлік



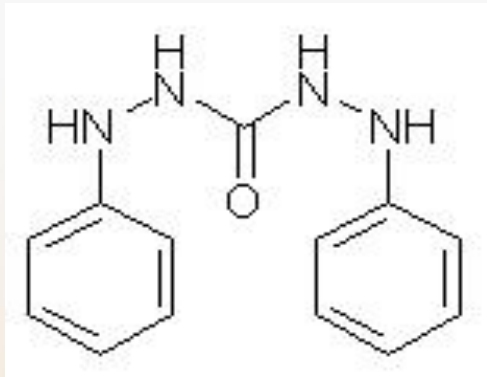
КОМПЛЕКСОНДАР

Меркуриметрлік титрлеу

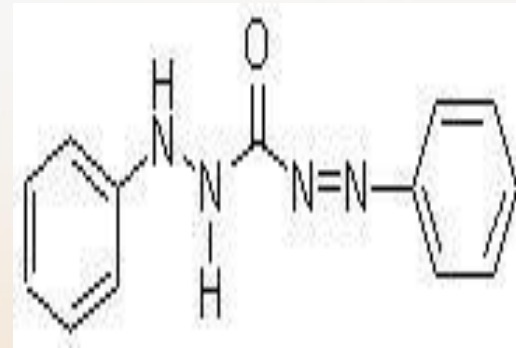
Негізгі реакция: $\text{Hg}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{Hg}_2\text{X}_2$ X = Cl⁻, Br⁻, CNS⁻, I⁻, т.б.

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

Дифенилкарбазид



Дифенилкарбазон



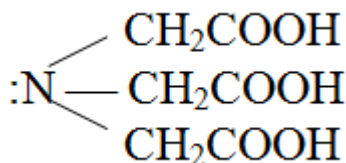
Тәжірибеде қолданылуы:

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

Комплексометрия (хелатометрия)

1945 ж. швейцар ғалымы Шварценбах - аминополикарбон қышқылдарын металл иондарын анықтауға пайдаланғаннан.

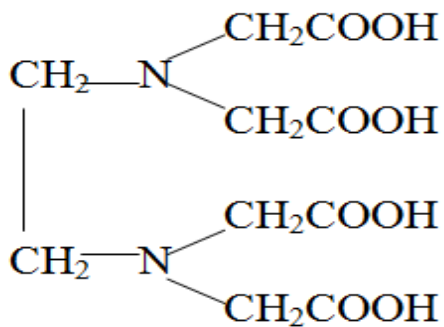
Аминополикарбон қышқылдары – комплексондар, ал оларды пайдаланып титрлеуді – комплексометрлік титрлеу деп атайды. Комплексондарың өкілдері: нитрилоүшсірке қышқылы - $N(CH_2COOH)_3$ (комплексон I, трилон А).



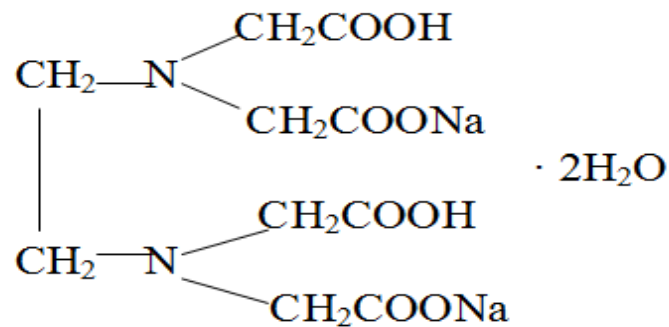
Комплексометрияда кең қолдану тапқан қышқыл – этилендиаминтетрасірке қышқылы (ЭДТУ не комплексон II): $(CH_2COOH)_2N-(CH_2)_2-N(CH_2COOH)_2$, оны қысқа түрде H_4Y деп жазуға болады. Оның құрамында екі аминді азот және төрт карбоксил топшалары бар.

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.

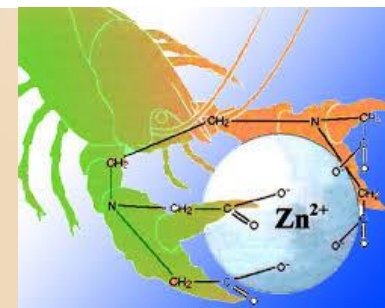
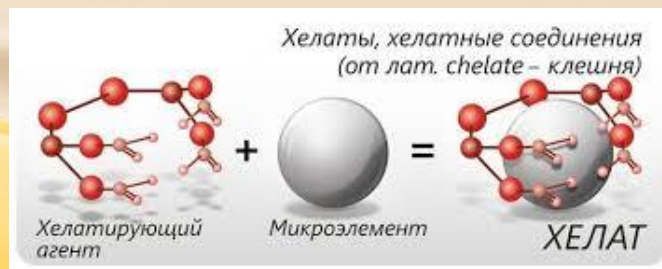
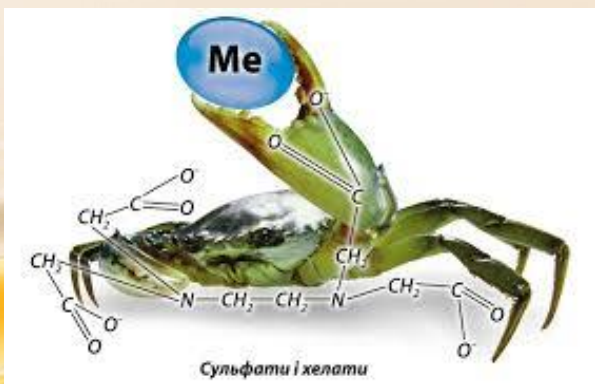
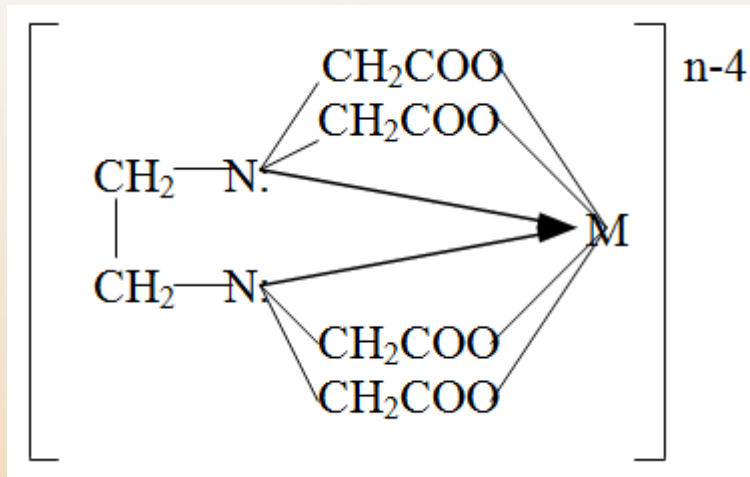



(H₄Y)





(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:

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

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

$$\Delta \text{pM} = \lg \beta \pm 1$$

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

Металлхромды индикаторлар – көппротонды қышқылдар, мысалы:



эриохром қара Т-үш негізді әлсіз қышқыл H_3Jnd

Судағы ерітіндіде $pH < 6$ сульфотопшаның протоны ионизацияланған, сондықтан индикатордың жүретін түрі қызыл түсті H_2Jnd^- . $pH > 7$ болғанда индикатордың басым түрі көк түсті $HJnd^{2-}$ ($\lg\beta(HJnd^{2-}) = 11,5$;
 $\lg\beta(H_2Jnd^-) = 6,3$):



қызыл көк

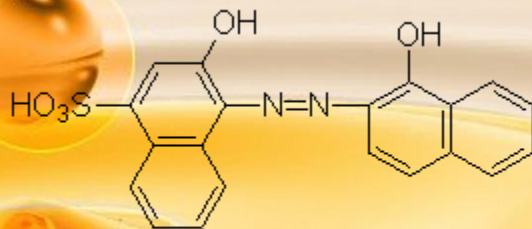
Индикатордың металл иондармен беретін комплексінің түсі қызыл, сондықтан эквивалентті нүктеде ерітіндінің түсі айқын өзгеруі үшін (қызыл→көк), титрлеуді әлсіз сілтілік ортада жүргізу керек pH 7 мен 11 аралығы.

Бұл индикаторды пайдаланып Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} иондарын комплексонометриалық әдіспен анықтауға болады. Титрлеуді аммиакты буферлі қоспа (pH 9-10) қатысында жүргізеді:



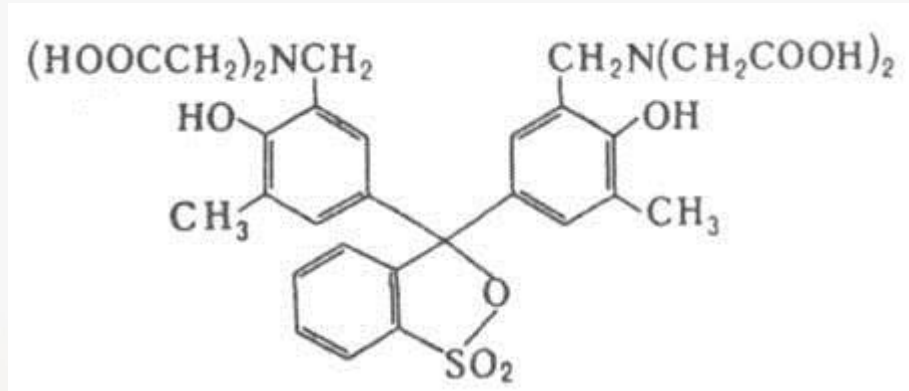
Комплексмен титрлегенде: $MJnd^- + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY^{2-} + HJnd^{2-} + H^+$

қызыл көк





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

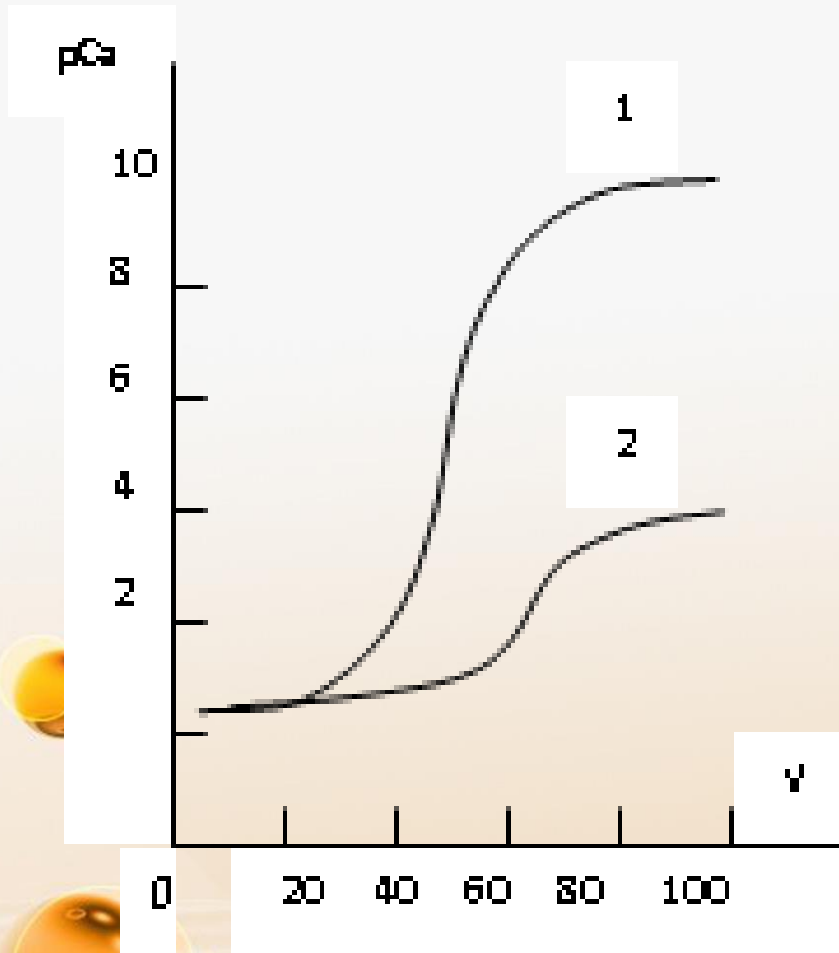


Қышқыл және әлсіз қышқыл ортада Fe^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , т.б.

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.

Титрлеу қисықтары



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

Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия. Оқулық. Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. 2 Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Долгова Н.Д. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. Алматы: Қазақ университеті, 2012. - 102б.
3. 3 Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003, 217 б.
4. 4 Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 208б
5. 5 Исмаилова А.Г. Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер. Алматы: Қазақ университеті, 2018. - 156б
6. 6 Под редакцией академика Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. М.: Академия. 2014. - 400б