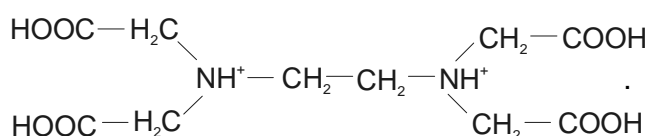


Kompleksometrične titracije

Pri reakcijah med ligandom (donor elektronskega para) in kovinskim ionom, ki sprejme elektronski par (akceptor elektronskega para), nastane **koordinacijska spojina** – kompleks. Med ligande, ki dajejo s številnimi kovinskimi ioni stabilne koordinacijske spojine, prištevamo tudi aminopolikarboksilne kisline, kot npr. **EDTA** (etilendiamintetraocetna kislina), **DCYTA** (1,2-diaminocikloheksan-N,N,N',N'-tetraocetna kislina) in **NTA** (nitrilotriocetna kislina).

Najpogosteje uporabljamo EDTA:



EDTA (H_6Y^{+2}) je šestvezni ligand in šestprotonska kislina s konstantami disociacije: $pK_1 = 0,0$; $pK_2 = 1,5$; $pK_3 = 2,0$; $pK_4 = 2,66$; $pK_5 = 6,16$; $pK_6 = 10,24$.

Koncentracija posameznih zvrsti H_6Y^{+2} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} in Y^{4-} je odvisna od pH raztopine.

Stabilne koordinacijske spojine, ki nastanejo pri reakciji med EDTA in kovinskimi ioni, so osnova za njihovo kvantitativno določitev.

Ne glede na naboj kationa je stehiometrično razmerje med EDTA in kovinskim ionom **vedno 1:1**. Pri reakciji med kationi in EDTA nastanejo koordinacijske spojine z različnimi konstantami stabilnosti. Ker EDTA ni selektiven reagent, dosežemo pogoje kvantitativne reakcije z uravnavanjem pH raztopine, ustreznim indikatorjem ter dodatkom spojin za kompleksiranje interferenčnih ionov. Standardne raztopine EDTA pripravimo iz dinatrijeve soli EDTA, ki se v vodi dobro topi.

Pri kompleksometričnih titracijah uporabimo kot indikatorje organske reagente, ki tvorijo s kovinskimi ioni obarvane kelate. Ti kelati morajo biti manj stabilni kot ustrezni kompleks med EDTA in kovinskim ionom. Do ekvivalentne točke titracije ima raztopina barvo kelata med indikatorjem in kovinskim ionom, v ekvivalentni točki pa, ko vsi kovinski ioni zreagirajo z EDTA, dobi raztopina barvo samega indikatorja.

Barva indikatorja je odvisna od pH raztopine. Ker med reakcijo z EDTA narašča koncentracija oksonijevih ionov, navadno titriramo v prisotnosti pufrnih zmesi, tako da je pH raztopine v obsegu, ki ustreza optimalnim pogojem za nastanek koordinacijske spojine. Pogosto uporabljamo indikatorja eriokrom črno T ali erio T in mureksid.

Načini titracij z EDTA:

Direktna titracija

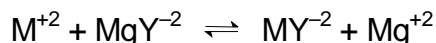
Raztopini, ki vsebuje kovinske ione, dodamo pufrno zmes in ustrezeni indikator ter jo titriramo z EDTA. Da preprečimo nastanek hidrokso soli, dodamo raztopini spojine za kompleksiranje, kot so na primer tartrat, citrat in trietanolamin.

Povratna titracija

Kovine, ki jih ne moremo direktno titrirati (koordinacijska spojina nastaja prepočasi, nimamo primerne indikatorja, kovina se obarja pri pogojih nastajanja kelata), določimo tako, da dodamo raztopini znano množino standardne raztopine EDTA v presežku in prosto EDTA titriramo s standardno raztopino cinka ali magnezija ($ZnSO_4$, $MgSO_4$). Za uspešno povratno titracijo mora biti kompleks med EDTA in kovino, ki jo določamo, stabilnejši od kompleksa med EDTA in cinkom oziroma magnezijem.

Titracija z zamenjavo (substitucijska titracija)

Uporabimo jo takrat, kadar pri titraciji kovinskega iona nimamo na voljo primerne indikatorja. Ta oblika titracije je uporabna samo takrat, ko je stabilnost kelata z EDTA večja za kovino, ki jo želimo določati, kot za kovino, ki jo titriramo. V ta namen dodamo raztopini magnezijev kompleks z EDTA v presežku. Pri reakciji:



se sprosti ekvivalentna množina magnezijevih ionov, ki jih titriramo z raztopino EDTA.

Indirektna titracija

Z njo določamo halide (Cl^- , Br^- , I^-), tiocianat, sulfat in druge zvrsti tako, da jih najprej oborimo z ustreznim kationom, oborino kasneje topimo in sproščeni kation v ustreznih pogojih titriramo z EDTA. Pogoj za titracijo take vrste je stehiometrični odnos med kovinskim ionom in anionom.