

sel kõrvaldatav. Püsiiva ja mööduva kareduse summa annab vee üldkareduse.

T ü ö ü l l e s a n n e. Määrata kraanivee mööduv ka-
redus.

M ä ä r a m i n e. 300-cm³ mahuga Erlenneyerri kolbi
pipeteerida 100 cm³ (V_p) kraanivett, lisada 2 - 3 tilka me-
tüllooranži ja tiitrida HCl mõtelahusega. Korrata tiitrimist
veel 2 - 3 korda ja võtta üksikstele lähedastest tulemustest
aritmeetiline keskmine.

Tiitrimisreaktsioon



Vee mööduvat karedust iseloomustab 1 dm³ vees lahustunud
Ca(HCO₃)₂ ja Mg(HCO₃)₂ millimoolide arv. Viimane on arvuta-
tav:

$$x = \frac{1000 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{2 \cdot V_p} \quad (\text{mmol/dm}^3),$$

kus V_{HCl} - 100 cm³ kraanivee tiitrimiseks kulunud HCl-la-
huse ruumala (cm³),

C_{HCl} - HCl-lahuse kontsentratsioon.

4.4.5. NAATRIUMHÜDROKSIIDI MÄÄRAMINE

T ü ö ü l l e s a n n e. Määrata NaOH mass uuritavas
lahuses.

M ä ä r a m i n e. Viia kolvis olev NaOH-lahus leetri
ja klaaspulga abil k a d u e t a üle 100-cm³ mõtte-
kolbi. Pärast lahuse üleviimist loputada hoolikalt (7 - 8
korda) väikeste hulkade destilleeritud veega ning lisada
pesuvesi kolvis olevale lahusele (samuti ilma kadudeta!).
Täita mõttekolb täpselt margini, sulgeda korgiga ja segada
väga hoolikalt kuni kontsentratsiooni ühtlustumiseni. Lõpu-
tada büretti 2 - 3 korda HCl mõtelahuse väikeste hulkadega
(3 - 5 cm³) ja täita bürett mõtelahusega sobiva kõrguseni.

Järgnevalt loputada pipetti 2 - 3 korda väikeste hulkade
mõõdetava NaOH-lahusega (3 - 5 cm³). Märga pipetti mitte
viia mõttekolbi, vaid kallata lahust eraldi keeduklaasi.
Mõttekolvist võib mõõta pipeti abil lahust ainult loputatud
pipetiga. Pipeteerida 10 cm³ NaOH-lahust ja kanda see 100-
cm³ keeduklaasi, kuhu lisada 1 tilk metüllooranžilahust. Ia-
hus omandab kollase värvuse. Tiitrida seni, kuni ühest til-
gast HCl-lahusest värvub tiitritav lahust o r a n ž i k s.
Tiitrimise lõpul lisada HCl-lahust aeglaselt, et vältida jä-
reljooksuiga. Leida tiitrimiseks kulunud HCl-lahuse ruum-
ala täpsusega ± 0,02-0,03 cm³. Korrata tiitrimist, kuni saa-
dakse vähemalt kolm ühtivat tulemust, (erinevus ei ületa
0,05 cm³). Tulemustest leida aritmeetiline keskmine ja arvu-
tada lahuses olnud NaOH mass täpsusega 4 tüvenumbrit.

Tiitrimisreaktsioon: NaOH + HCl = NaCl + H₂O.

Võrrandist nähtub, et 1 mool NaOH reageerib 1 mooli HCl-ga

$$n = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot V_k \cdot M}{V_{\text{NaOH}} \cdot 1000} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 100 \cdot 40,00}{10 \cdot 1000} \quad (\text{g}),$$

kus V_{HCl} - tiitrimiseks kulunud HCl-lahuse ruumala (cm³);

C_{HCl} - HCl-lahuse kontsentratsioon;

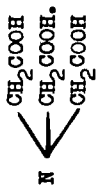
V_{NaOH} - tiitritava NaOH-lahuse ruumala (10 cm³).

V_k - mõttekolvi ruumala, milles valmistati NaOH-
lahus (100 cm³).

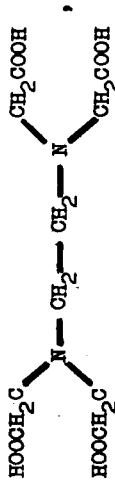
5. KOMPLEKSONOMETRIA

5.1. MEETODI ÜLDISELOOMUSTUS

Kompleksonomeetria on tiitrimetria meetod, mis põhineb
püsivate vees hästi lahustuvate sisekompleksühendite (komp-
leksonaatide) moodustumisel metallide katioonide ja komplek-
soonide vahel. Kompleksoonid on aminopolükarboksüülhapped ja
nende soolad. Lihtsamaks kompleksooniks on nitrilotrietaan-
hape ehk kompleksoon I:

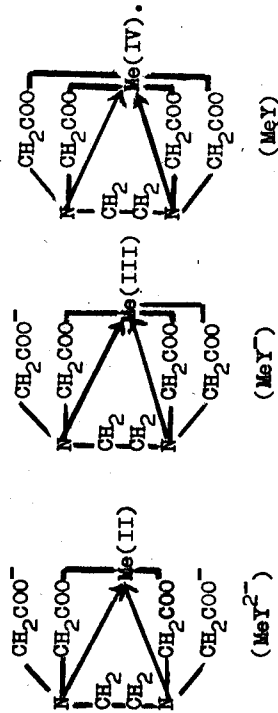


Suure praktilise tähtsuse on omandanud neljaaluseline etü-
leendiamiintetraetaanhape (kompleksoon II):



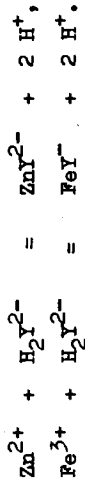
(mida lühendatult tähistatakse H_4Y -na). Eriti palju on ka-
sutatud tema dinaatriumsoola (Na_2H_2Y) ehk kompleksoon III.
Viimane on vees hästi lahustuv.

Kompleksoonid sisaldavad kahte erinevat funktsionaalset rühma (karboksüülrühma - COOH, ja amiinset lämmastikku). Kumbagi rühma võib ühes molekulis olla mitu. Reageerimisel raskemetallide või leelismuldmetalide kationidega asenduvad kompleksoonides karboksüülrühma vesiniku. Amiinse lämmastikuga tekib metallioonil koordinaatiivne side. Ligandi polüdentantsuse tõttu liidab üks kompleksoon III molekul endaga tavaliselt ühe metalliooni; tekivad 1:1 tüüpi kompleksid. Me(II), Me(III) ja Me(IV) korral moodustuvate komplekside ehitust võib lihtsustatult kirjeldada järgmiselt:



Komplekside ruumilist struktuuri toodud skeemid ei peegeldata. Metallioonide seondumine mitmesse viie- või kuuelülilisse tsükklisse annab kompleksidele suure püsivuse. Kompleksimoodustaja oksüdatsiooniastme suurenemisega tsükklite arv kasvab.

Kompleksonaaside moodustumise täielikkus oleheh lahuses happesusest. Ligandina esinev Y^{4-} tekib nõrga happe H_4Y astmelisel dissotsiatsioonil. Massitoimeseadust rakendades ilmneb, et lahuse H^+ -ioonide kontsentratsiooni suurenemine muudab kompleksimoodustumisprotsessi ebatäielikumaks. Ainult ühe pH väärtuse korral on ligandide kontsentratsioon küllaldane komplekside kvantitatiivseks moodustumiseks. Kompleksimoodustumisprotsessiga kaasneb lahuse pH väärtuse vähenemine:



Komplekside tekkeks sobiva happesuse loomiseks ja pH säilitamiseks kogu tiitrimise ajaks kasutatakse kompleksomeetriat puhverlahuseid. Mida püsivam on tekkiiv kompleks, seda happelisemas lahuses on võimalik määrata läbi viia.

5.2. KOMPLEKSONOMETRIAS KASUTATAVAD INDIKAATORID

Kompleksonomeetria tiitrimise käigus väheneb lahuses pidevalt metallioonide kontsentratsioon ja suureneb kompleksonaadi hulk. Seepärast sobivad stöhhiomeetriamomendi fikseerimiseks ained, mille värvus oleheh metallioonide kontsentratsioonist lahuses. Selliste omadustega on orgaanilised värvained, nn. metalloindikaatorid. Viimased moodustavad katioonidega värvilisi sisekompleksühendeid. Ka indikaatorkompleksi püsivus oleheh lahuse happesusest.

Indikaatori valikul lähtutakse järg-

mistest näetest. 1) Indikaatori ja metalliooni vahel moodustuva kompleksi värvus peab erinema vaba indikaatori värvusest. 2) Indikaatoriga moodustuv kompleks peab olema vähem püsiv vastava kompleksaadi püsivusest. 3) Lahuse pH peab võimaldama moodustada komplekse nii indikaatori kui kompleksoon III-ga. 4) Lahuse värvuse muutus stöhhiomeetriamomendil peab olema selgesti märgatav.

Kompleksioneetrid ei toimu lahuses värvuse muutust. Mureksid võib anda lahusele kolm värvust: punakasviolettne $\bar{v} \Rightarrow$ violetne $\bar{v} \Rightarrow$ sinakasviolettne.



Lahusel tekib värvus (MeInd⁻ ja HInd²⁻ segavärvus). Saadud lahuse tiitrimisel kompleksoon III lahusega indikaatorkompleksi värvus nõrgeneb, kuna ta koostisesse kuulunud metallioonid seotakse kompleksoon III poolt püsivama sase komplekski



Stöhhiomeetriamomendi saabumisel kaob lahusest indikaatorkompleksi värvus. Lahus omandab vaba indikaatori värvuse (kui MeY²⁻ on värvusetu) või MeY²⁻ ja vaba indikaatori segavärvuse (kui MeY²⁻ on värviline).

Tähtsamad kompleksomeetria indikaatorid on erikroonmüst T (ET-00), mureksiid, metüültümoosiline jt. Eririkroonmüst on kolmealuseline hape ja võib olerevalt keskkonna happesusest anda lahusele kolm erinevat värvust:

helepunane $\bar{v} \Rightarrow$ sinine $\bar{v} \Rightarrow$ oranž
pH 6 6 < pH < 12 pH > 12

Indikaator moodustab katioonidega pH 7-11 juures helepunase värvusega komplekse. Erikroonmüst leiab ulatus-

likku kasutamist vee üldkareduse, Ca, Mg, Zn, Cd jt. elementide kvantitatiivsel määramisel. Tagasitiitrimismeetodil saab selle indikaatori abil määrata veel Hg, Pb jt. Erikroonmüst ta kui indikaatori p u d u s e k s on asjaolu, et sellised väga laialt levinud elemendid nagu raud, vask, alumiinium, nikkel, koobalt jt. moodustavad indikaatoriga püsivamaid komplekse kui kompleksoon III, mistõttu stöhhiomeetriamomendi saabumisel ei toimu lahuses värvuse muutust.

Mureksid võib anda lahusele kolm värvust:

punakasviolettne $\bar{v} \Rightarrow$ violetne $\bar{v} \Rightarrow$ sinakasviolettne.
pH < 9 pH \approx 9-10 pH > 11

Mureksiidi kasutatakse kaltsiumi, nikli, vase ja koobalti määramiseks. Kollase värvusega indikaatorkompleksid moodustuvad leeliselistes lahustes.

Metallindikaatorid on vesilahustena ebapüsivad, seetõttu kasutatakse neid tavaliselt segatuna naatrium- või kaaliumkloriidiga (suhtes 1 : 100 või 1 : 200).

5.3. TIITRIMISVÕTTED KOMPLEKSONOMEETRIAS

Kompleksomeetrialisel tiitrimisel kasutatakse mitmeid tiitrimisvõtteid. Juhul, kui puudub sobiv indikaator otseseks määramiseks või analüüsitava aine ei võimalda luua määramiseks sobivaid tingimusi (näiteks pH), kasutatakse tagasitiitrimist või asendusmeetodit.

T a g a s i t i t r i m i s e l p i p e t e e r i t a k s e a n a l ü ü s i t a v a a i n e t ä p s e l t m ö c d e t u d r u u m a l a l e k i n d e l r u u m a l a t ä p s e k o n t s e n t r a t s i o o n i g a k o m p l e k s o o n I I I l a h u s t a r v e s t u s e g a , e t k o m p l e k s o n a a d i m o o d u s t u m i s e j ä r e l j ä ä k s l a h u s e s s e k o m p l e k s o o n I I I l i i g . V i i m a n e t i i t r i t a k s e t a g a s i m i n g i r a s k e m e t a l l i s o o l a t ä p s e k o n t s e n t r a t s i o o n i g a l a h u s e g a .

A s e n d u s m e e t o d p ö h i n e b v a h e t u s r e a k t s i o o n i l



Praktiliselt määramiseks pipeteeritakse määratava soola (M_1^{2+}) lahusesse mingi teise metalli kompleksonaadi täpse kontsentratsiooniga lahust (M_{II}^{2-} , väga sageli MgY^{2-} , MnY^{2-}). Lisatava kompleksonaadi püsivus peab olema väiksem määratava metalli kompleksonaadi püsivusest. Vahetuse tulemusena lahusesse tõrjutud M_1^{2+} -ioonide kontsentratsioon määratakse kompleksoon III-ga tiitrimisel.

Kaudselt määratakse kasutatakse juhul, kui määratavad ioonid ei reageeri kompleksoon III-ga (anioonid, leelismetallid). Kaudsel määramisel sadestatakse määratavad ioonid mõnda kompleksonaati moodustava metallisoolalahusega. Sadede filtreeritakse, pestakse ja lahustatakse. Lahuses sisalduvate raakmetallioonide kontsentratsioon määratakse tiitrimisel kompleksoon III abil. Nii näiteks kasutatakse WO_4^{2-} kvantitatiivseks määramiseks sadestamist $PbWO_4$ -na, Na^+ määramiseks - sadestamist $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ -na jt. Pärast sademete lahustamist tiitritakse kompleksomeetriiliselt plii- (II) esimesel juhul ja uraan(VI) - teisel juhul.

5.4. PRAKTILISED TÖÖD

5.4.1. KOMPLEKSOON III MÕTTELAHUSE VALMISTAMINE

Müügilolev kompleksoon III võib olla suhteliselt kõrge puhtusastmega ja ta koostis võib vastata valemile $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ($M = 372,3$ g/mol). Seisulisel kaotab reaktiiv aga osaliselt kristallisisoonivett. Aine suure pinna tõttu võib ta sisaldada ka määrgatavates kogustes adsorbeerunud niiskust. Seepärast ei ole eeltöötlemata kompleksoon III põhiaine.

Kompleksomeetria põhiaineks on analüütiliselt puhtad metallid (Zn, Fe jt.), nende oksiidid (ZnO, CaO jt.) ja soolad ($ZnSO_4$, $MgSO_4$ jt.).

Töö ülesanne. Valmistada 1 dm³ täpse kontsentratsiooniga kompleksoon III mõttelahust (soovitav 0,05 M).

Määramine

a) 0,05 M kompleksoon III lahuse

valmistamine. 1 dm³ ligikaudu 0,05 M kompleksoon III lahuse valmistamisel kaaluda tehnilistel kaaludel 18 - 19 g ($m = 0,05 \cdot 372,3$ g) tahket kompleksoon III ning lahustada umbes 1 dm³ destilleeritud vees. Lahuse täpse kontsentratsiooni ja tiitri määramiseks tiitrida valmistatud lahusega põhiainelahust.

b) Põhialahuse valmistamine. 100 cm³ ligikaudu 0,07 M $ZnSO_4$ -lahuse valmistamiseks kaaluda tehnilistel kaaludel umbes 0,57 g ZnO ($M = 81,38$, $m = 0,07 \cdot 0,1 \cdot 81,38$ g). Võetud kaalutise suurus leida analüütilistel kaaludel täpselt (viga ± 0,0002 g). Kaalutud aine lahustada väikses ruumalas 1 M H_2SO_4 -lahuses (suurt liiga vältida). Toimub reaktsioon



Lahus kanda kvantitatiivselt 100-cm³ mõõtekolbi. Klaasi pesta 7 - 8 korda väikeste koguste destilleeritud veega. Pesuveed kanda mõõtekolbi. Kolvis oleva lahuse ruumala viia seejuures umbes 70 cm³-ni. Lahuses olev H_2SO_4 liig neutraliseerida 2 M NH_3 -lahusega ja jätkata ammoniaagilahuse lisamist seni, kuni eraldunud $Zn(OH)_2$ sade on täielikult lahustunud. Toimusid reaktsioonid:



Viimase reaktsiooni tulemusena moodustub vees hästi lahustuv tsinkamiinkompleks. Pärast seda viia kolvis oleva lahuse ruumala destilleeritud veega täpselt kriitilise punkti. Kolb sulgeda korgiga ja lahust segada hoolikalt kontsentratsiooni ühtlustumiseni. Valmistatud põhiainelahuse täpne kontsentratsioon arvutada:

$$C_{ZnSO_4} = \frac{m_{ZnO} \cdot 1000}{M(ZnO)} \cdot 100 = \frac{10 \cdot m_{ZnO}}{81,38},$$

kus m_{ZnO} - lahuse valmistamiseks võetud ZnO täpne kaalutis (g). Molaarse kontsentratsiooni arvutamisel leida 4 tüvenumbrit.

c) T i i t r i m i n e. Bürett loputada kompleksoon III lahusega ja täita sobiva kõrguseni. 300-cm³ Er-lenmayeri kolbi pipeteerida 10 cm³ ZnSO₄-lahust, lisada mõõtesilindriga 50 cm³ destilleeritud vett, 5 cm³ ammooniumpuhverlahust (pH 9-10) ja mikrospaatli abil veidi indikaatorit ET-00. Lahus omandab punase värvuse (Zn²⁺ kompleks indikaatoriga). Lahust tiitrida kompleksoon III lahusega sinise värvuse püsimajäämiseni (vaba indikaatori värvus, kuna Zn²⁺ on antud juhul värvusetu). Stõhiomeetriamomendi saabumisel kontrollida pH 9-10 säilimist. Kui tiitrimise käigus on pH vähenenud, suurendada lisatava puhvri hulka. Kokkulangevatest tiitrimistulemustest (erinevus mitte üle 0,03 cm³) lähtudes arvutada valmistatud kompleksoon III lahuse täpne kontsentratsioon (C_K) ja tiiter, kuna

$$C_{ZnSO_4} \cdot V_{ZnSO_4} = \frac{C_{Na_2H_2Y} \cdot M(Na_2H_2Y)}{1000} \cdot T$$

Kontsentratsiooni ja tiitri arvutamisel leida neli tüvenumbrit.

5.4.2. KRAANIVEE ÜLDKAREDUSE MÄÄRAMINE

Kompleksoon III reageerib kõigi vees lahustunud raske- ja leelismuldmetallideioonidega, eristamata neid aniooni järgi. Seepärast saab kompleksomeetriiliselt määrata vee üldkaredust. Indikaatorina kasutatakse ET-00. Määramiseks vajalikud tingimused ja värvuse muutused on samasugused nagu eelmises töös.

T ü ü ü l e s a n n e. Määrata kraanivee üldkaredus.

M ä ä r a m i n e. Tiitrimisnõusse pipeteerida 100 cm³ kraanivett, lisada 2 cm³ ammooniumpuhverlahust (pH 9-10), väike kogus indikaatorit ET-00. Tekkivad indikaatorkompleksid värvivad lahuse punakasvioletseks. Büretis oleva täpse

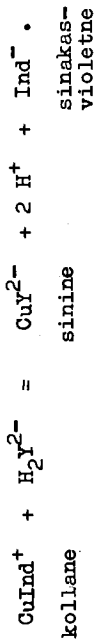
kontsentratsiooniga kompleksoon III lahusega tiitrida kraanivett sinise värvuse püsimajäämiseni (vaba indikaatori värvus pH 9-10 juures, CaY²⁻ ja MgY²⁻ on värvusetud). Kokkulangevate tiitrimistulemuste põhjal arvutada tiitrimiseks kulunud kompleksoon III lahuse keskmine ruumala (V_{Na₂H₂Y}) ja kraanivee üldkaredus:

$$X = \frac{1000}{V_{\text{pipett}}} \cdot C_{Na_2H_2Y} \cdot V_{Na_2H_2Y}$$

Vee üldkaredus väljendab l dm³ vee tiitrimiseks kulunud kompleksoon III millimoolide arvu. Arvuliselt sama suur on ka 1 dm³-s kraanivees sisalduvate karedust põhjustavate soolade millimoolide hulk.

5.4.3. VASK(II) SISALDUSE MÄÄRAMINE

Cu(II)-ioonid moodustavad kompleksoon III-ga sinise värvusega kompleksonaadi CuY²⁻. Määramisel kasutatakse indikaatorina mureksiidi. Tiitrimisel toimub reaktsioon



Õige happesuse (pH 8) korral toimub stõhiomeetriamomendil järsk värvuse muutus: kollakasroheline lahus muutub violetseks. Cu(II) määramisel ei ole kasutada sobivat puhverlahust. Tiitritava lahuse pH reguleeritakse nõutava väärtuseni vahetult enne stõhiomeetriamomendi saabumist 2 M NH₃-lahust kasutades. Happe neutraliseerimine tiitrimise algul võib põhjustada püsivate, vees hästi lahustuva ammiinkomplekside [Cu(NH₃)_n]²⁺ (kus n = 1-4) moodustumist. Komplekside teke põhjustab üleitiitrimist.

T ü ü ü l e s a n n e. Määrata vask(II)ioonide sisaldus analüüsida antud lahuses.

M ä ä r a m i n e. Analüüsida antud lahusest valmistada täpne ruumala (100 cm³) tiitritavat lahust. Selleks

kanda analüüsitava aine kvantitatiivselt 100-cm³ mõõtekolbi (klaaspulka ja lehrtrit kasutades). Nõu loputada vähemalt 7-8 korda väikete portsjonite destilleeritud veega. Iga lo-putusvesi kanda samuti mõõtekolbi. Seejärel viia lahuse ruum-ala kolvis täpselt kriipsuni ja segada hoolikalt paari mi-nutades selleks eri nõu) ja pipeteerida 10 cm³ 300-cm³ Er-lemmeyer'i kolbi, lisada mõttesilindriga 100 cm³ destillee-ritud vett lahuse lahjendamiseks, väike kogus mureksiidi se-gus naatriumkloriidiga ja alustada tiitrimist. Sinise vär-vusega Cu²⁺- ja kollase värvusega CuInd⁺ üheaegne esine-mine lahuses muudab lahuse tiitrimise käigus järjest rohe-lisemaks: indikaatorkompleks läheb pidevalt üle komplekso-naadiks. Kuna kompleksnaadi moodustumisega kaasneb ka la-huse pH vähenemine, siis muutub indikaatori värvus - la-huse puhas roheline värvus omandab punaka varjundi. pH 8 saavutamiseks lisada lahusesse tilkhaaval 2 M NH₃-lahust kuni puhta rohelise värvuse püsima jäämiseni. Pärast seda jätkata tiitrimist ja pH perioodilist reguleerimist kuni stöhhiomeetriamomendi saabumiseni, mil lahus omandab järsult säravvioletse värvuse. Lahusesse viidud universaal-indikaatorpaberi tüki abil kontrollida soovitud pH püsima-jäämist.

Kokkulangevatest tiitrimistulemustest lähtudes arvu-tada kompleksoon III lahuse keskmine ruumala (V_k), vask(II)-ioonide kontsentratsioon (C_{Cu}) ja mass (m) analüüsida an-tud lahuses. Arvutustel kasutada järgmisi sõltuvusi:

$$\frac{C_{Cu} \cdot V_{Cu}}{C_k \cdot V_k} = \frac{I}{I}$$

kus C_k on kompleksoon III lahuse kontsentratsioon;

$$m = C_{Cu} \cdot V_{kolb} \cdot M(Cu),$$

kus vase molaarmass M(Cu) = 63,54 g/mol,

V_{kolb} - mõõtekolvi ruumala (dm³).

Kõikidel arvutustel leida neli tüvenumbrit.

5.5. KORDAMISKÜSIMUSED

- * 1. Tiitrimetriat pühmõtte.
- * 2. Ruumalade mõõtmine.
3. Lahuse kontsentratsiooni väljendusviisid: protsendiline ja molaarne kontsentratsioon, tiiter, tiiter määratava aine suhtes.
4. Mõõtelahuste valmistamine.
5. Põhiained, neile esitatavad nõuded.
6. Täpse kontsentratsiooniga lahuse valmistamine põhiainest.
7. Täpse kontsentratsiooniga lahuste valmistamine ainetest, mis ei vasta põhiline omadustele.
8. Lahuste valmistamine fiksaanaalidest.
- * 9. Hape-alustiitrimise pühmõtte.
- * 10. Hape-alustiitrimistel kasutatavad indikaatorid, nende va-liku pühmõtte.
- * 11. Tiitrimiskõvera kuju ja indikaatori valik tugeva happe tiitrimisel tugeva alusega ja vastupidi.
- * 12. Tiitrimiskõvera kuju ja indikaatori valik nõrga happe tiitrimisel tugeva alusega.
- * 13. Tiitrimiskõvera kuju ja indikaatori valik nõrga aluse tiitrimisel tugeva happega.
- * 14. Mida tähendavad mõistet neutraalsusmoment, stöhhiomeet-riamoment, indikaatori pöördeala, tiitrimismääritaja?
15. Vesinikkloriidhappe mõõtelahuse valmistamine.
16. Naatriumhüdrosiidi mõõtelahuse valmistamine.