

MILOŠ B. RAJKOVIĆ

Poljoprivredni fakultet,
Beograd-Zemun

STRUČNI RAD

547-386:543.245

OSVEŽIMO NAŠE ZNANJE

KOMPLEKSOMETRIJSKO ODREĐIVANJE.

I – EDTA i kompleks sa Cu^{2+} jonom

U prvom delu rada analizirana je reakcija stvaranja kompleksa Cu^{2+} jona sa etilen diamin tetra sirćetnom kiselinom (EDTA) počev od glavne reakcije preko različitih uticaja sporednih reakcija na kompleks Cu^{2+} -EDTA: pH efekat, efekat kompleksiranja i efekat hidrolize. Dati su izrazi za uslovne konstante stabilnosti, koje definišu ravnotežne reakcije u realnim uslovima.

U analitičkoj hemiji veliku primenu nalaze jedinjenja koja formiraju veoma stabilne komplekse – *helate*. Najpoznatija grupa ovih jedinjenja su *kompleksoni*. Kompleksoni predstavljaju organske poliaminokarbonske kiseline. Najpoznatija od svih je EtilenDiaminTetraSirćetna kiselina (EDTA) i njene soli. Molekul EDTA raspolaže sa šest koordinativnih mesta, ubraja se u heksadentatne ligande, tj. dva vezujuća atoma azota i četiri atoma kiseonika iz karboksilnih grupa i gradi komplekse sa gotovo svim jonima metala. EDTA kao tetraprotonska kiselina, H_4Y , disosuje u četiri stepena, dajući jone H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} i Y^{4-} . Koji će se od oblika EDTA nalaziti u rastvoru, zavisi od vrednosti pH rastvora. Zbog slabe rastvorljivosti EDTA u čistoj vodi, kao i u većini organskih rastvarača, za analitička određivanja koristi se dinatrijumova so EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pod trgovačkim imenom komplekson III. EDTA gradi u vodi rastvome, stabilne helatne komplekse sa svim katjonima, u molskom odnosu 1:1, bez obzira na naelektrisanje jona metala. Za razliku od drugih ravnoteža, koje su uglavnom definisane I' Šateljovim principom, ravnoteže vezane za građenje kompleksa metal-EDTA zavisne su i od uticaja sporednih ravnoteža građenja EDTA kompleksa. Na reakcije kompleksiranja, koje su ravnotežne reakcije, takođe utiče pH vrednost rastvora i prisustvo kompleksirajućih agenasa koji sa jonom metala mogu da grade stabilan kompleks. Uticaj sporednih reakcija može se razmatrati i pratiti preko uslovnih konstanti stabilnosti.

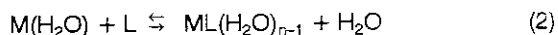
Kompleksno jedinjenje ili koordinaciono jedinjenje nastaje reakcijom jona metala sa molekulima ili jonima koji na nekom od svojih atoma sadrže slobodan elektronski par. Jon metala u kompleksu naziva se *centralni jon* (ili *centralni atom*), a molekuli ili joni koji se vežu sa

jonom metala u kompleks nazivaju se *ligandi* (lat. *ligare* – vezati) (lat. *adendi* – dodaci). Jon metala i ligand se vezuju u kompleks, polamom kovalentnom vezom u kojoj oba elektrona daje ligand, dok ih metalni jon prima (tzv. *koordinativna veza*). Ligand je *donor* elektronskog para (*Luisova (Lewis) baza*), a centralni jon metala je *akceptor* elektronskog para (*Luisova kiselina*) [1,2].

Reakcija između jona metala M i liganda L može se prikazati jednačinom:



Pošto u rastvorima postoje samo hidratizirani joni metala, reakcija građenja kompleksa predstavlja, u stvari, zamenu molekula rastvarača iz solvatnog omotača jona metala drugim molekulima ili jonima, tj. ligandima:



Preostale akva-grupe mogu se sukcesivno zameniti drugim ligandima sve dok ne nastane kompleks ML_n . Ovakav način prikazivanja važi za akva-komplekse kod kojih je broj koordinativnih molekula vode n . Međutim, većina jona metala je hidratizirana, ali tačan broj molekula vode nije uvek poznat. Jednostavnosti radi, joni metala se obično pišu kao nesolvatizirani. Uz pretpostavku da ligand L gradi u kompleksu ML_n samo jednu vezu, tj. da zauzima samo jedno koordinaciono mesto, broj n predstavlja maksimalan broj liganada vezanih na jon metala i naziva se *koordinacioni broj* jona metala. Koordinacioni broj zavisi od svojstava jona metala i liganda i najčešće iznosi 6 ili 4, ređe 2 ili 8, a vrlo retko 3, 5 i 7.

Kompleks ML_n naziva se mononuklearni kompleks, jer sadrži samo jedan jon metala. Komplikovaniji su kompleksi koji sadrže više od jednog jona metala (polinuklearni kompleksi, M_mL_n) ili kompleksi u koje je uključeno više vrsta liganada ili jona metala (mešani kompleksi).

Iz koncepta koordinacionih jedinjenja proizilazi da će gotovo svi joni metala težiti da grade komplekse, a tendencija građenja kompleksa biće veća što je afinitet

Adresa autora: M.B. Rajković, Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Univerzitet u Beogradu, 11081 Beograd-Zemun, Nemanjina 6, P.O. Box 127.
E-mail: mbr.hari@EUnet.yu
Rad primljen: Maj 22, 2002.
Rad prihvaćen: Juli 1, 2002.

jona metala prema elektronima veći. Molekuli ili joni koji imaju najmanje jedan slobodan elektronski par teže da grade komplekse sa jonima metala. Broj mogućih liganada je vrlo veliki, npr. halogenid-joni (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), azotove baze (amonijak, amini i dr.), hidroksid-jon (OH^-), cijanid-jon (CN^-), tiocijanat (CNS^-), mnoga organska hidroksilna ($-OH$), karboksilna ($-COOH$) i karbonilna ($>CO$) jedinjenja, neka organska jedinjenja sa funkcionalnim grupama koje sadrže sumpor, arsen i fosfor i dr. Iako je broj različitih liganada veoma velik, broj atoma donora preko kojih se ostvaruje veza sa jonima metala je ograničen. Obično su to halogenidi, azot, kiseonik, sumpor, fosfor ili arsen, koji spadaju u elemente V_a (15.), VI_a (16.) i VII_a podgrupe (17. grupe) Periodnog sistema elemenata. Kod kompleksa sa CN^- -jonom i CO veza sa jonima metala ostvaruje se preko ugljenika. Druga jedinjenja u kojima je metal direktno vezan za ugljenik nazivaju se *organometalna jedinjenja* i po svojim svojstvima jako se razlikuju od kompleksa, npr. Grinjarova jedinjenja.

Neki jednostavni ligandi kao što su voda, amonijak, halogenidi, CN^- , CNS^- , i dr. mogu se na jon metala vezati samo na jedno koordinaciono mesto, preko jedne elektron-donorske grupe. Takvi ligandi nazivaju se *jednozupčani* ili *monodentatni* (lat. *dentatus* - zupčast). Drugi ligandi (obično organski molekuli ili joni) koji u jednom istom molekulu u pogodnom položaju sadrže dva ili više vezujućih elektron-donornih atoma (*koordinirajućih atoma*) mogu delovati kao dva ili više monodentatnih liganada. Prilikom građenja kompleksa takvi ligandi mogu zameniti dve ili više akva-grupe ili drugih monodentatnih liganada, pa se nazivaju *bidentatni*, *tridentatni*, *tetradentatni* ili uopšteno *polidentatni ligandi*.

Vezivanjem polidentatnih liganada na metalni jon pomoću dva ili više "zuba", nastaju kompleksi prstenaste (ciklične) strukture, koji se nazivaju *helatni kompleksi* ili jednostavno *helati*, a polidentatni ligandi *helatni reagens* (ime potiče od grčke reči *chele* što znači klešta raka, rakova klešta, čime se u stvari opisuje struktura kompleksa, tj. da je jon metala čvrsto "uhvaćen" kao kleštima raka). Helatni kompleksi odlikuju se velikom stabilnošću (tzv. *helatni efekat*) što je doprinelo da postanu izuzetno značajni i da nađu veliku primenu u analitičkoj hemiji, npr. titracija pri kojoj nastaje helat naziva još i *helatometrijska titracija* [1,2]. Pored stabilnosti, treba spomenuti još jedno značajno svojstvo helata i helatnih reagenasa, naročito sa aspekta titrimetrijske analize. Većina tetradentatnih i heksadentatnih liganada gradi sa metalnim jonima helate stehiometrijskog sastava 1:1 [3].

Helatni (ciklični) kompleksi

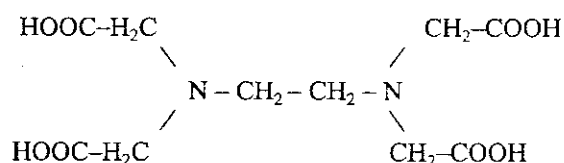
Najznačajniji helatni kompleksi za primenu u hemijskoj analizi nastaju sa organskim ligandima koji imaju najmanje dve geometrijski pogodno raspoređene reaktivne grupe. Postoje dve vrste ovakvih grupa: *aci-* i *ciklo-*grupe.

1. *Acigrupe*, grupe kiselog karaktera, sadrže vodonik koji se može zameniti jonom metala, npr. karboksilna grupa $-COOH$, hidroksilna grupa $-OH$ i sulfo grupa $-SO_3H$.

2. *Ciklogrube*, grupe baznog karaktera koje sadrže slobodan elektronski par sposoban da gradi donornu vezu, npr. amino grupa $-NH_2$, imino grupa $=NH$, tercijski atom azota $=N-$, oksimska grupa $=NOH$, keto grupa $=CO$ i tioketo-grupa $=CS$.

Ako organski molekul sadrži najmanje dve ciklogrube u pogodnom položaju, a ne sadrži aci-grupe, reakcijom sa jonima metala mogu nastati *helatni katjoni*. *Helatni anjoni* nastaju kada u organskom ligandu postoji veći broj aci-grupa nego što odgovara broju pozitivnog naelektrisanja jona metala.

Jednu od najvažnijih grupa helatnih kompleksa, pretežno anjona, predstavljaju kompleksi jona metala sa *aminopolikarbonskim kiselinama*. Najznačajniji predstavnik ove grupe liganada je etilendiamintetrasirćetna kiselina (engl. *EtilenDiaminTetraacetic Acid*), skraćeno EDTA, bruto formule H_4Y .



EDTA je heksadentatni ligand, jer u jednom molekulu ima četiri donorna atoma kiseonika iz karboksilnih grupa i dva donorna atoma azota, tako da može potpuno zasiti koordinacionu sferu jona metala sa koordinacionim brojem do 6. Zbog toga helati nastali sa ovim ligandom imaju stehiometrijski odnos jona metala i liganda 1:1:



Helatni kompleksi su stabilni i rastvorni u vodi i nalaze veliku primenu u metodama titrimetrijske analize za određivanje jona metala. Iako je poznato više od 200 vrsta kompleksa, za kompleksometrijska određivanja koristi se rastvor EDTA u 95 % slučajeva.

Etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA) kao helatni reagens

Regensi grupe *aminopolikarbonskih kiselina* imaju karakterističnu grupu, koja je veoma reaktivna sa metalnim jonima. Značaj ove grupe reagenasa za hemijsku analizu prvi je uočio švajcarski hemičar Švarcenbah (*G. Schwarzenbach*) sa saradnicima 1945. god. Nazvao ih je *kompleksoni*, želeći time da naglasi visoko izraženu sposobnost da grade veoma stabilne komplekse sa velikim brojem metalnih jona. Nagrađeni kompleksi su helatne strukture (u većini slučajeva, predstavljaju organske karbonske kiseline kod kojih su za jedan atom azota amino ($-NH_2$))

grupe vezana najmanje dva ostatka sirćetne (acetatne) kiseline, tj. oni su derivati aminosirćetne kiseline), najčešće anjoni, i obično su veoma rastvorli u vodi. Uvođenjem EDTA i njenih soli pod opštim imenom *kompleksoni*, otvara se jedna nova disciplina u praktičnoj analitičkoj hemiji koja se naziva *kompleksonometrija* ili *komplexometrija*.

Etilendiamintetrasirćetna kiselina spada u grupu aminopolikarbonskih kiselina bruto formule $C_{10}H_{16}O_8N_2$ i najviše se koristi od svih aminopolikarbonskih kiselina. Poznati su još kompleksoni pod trgovačkim imenom *Complexone II*, *Chelaton II*, *Idranal II*, *Titriplex II*, *Trilon A*, *Versene Acid*, *Sequestrene AA*. EDTA se u vodi, kao i u većini organskih rastvarača slabo rastvara, pa se iz tih razloga u kompleksometrijskim titracijama koriste njene natrijumove soli. Rastvorljivost EDTA i odgovarajućih natrijumovih soli u vodi pri različitim temperaturama data je u tabeli 1 [3].

Tabela 1. Rastvorljivost EDTA i njenih natrijumovih soli u vodi pri različitim temperaturama

Table 1. Solubilities of EDTA and its sodium salts at different temperatures

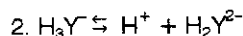
Oblik EDTA	22°C	40°C	80°C
H ₄ Y	0,2	0,2	0,5
NaH ₃ Y	1,4	1,4	2,1
Na ₂ H ₂ Y	10,8	13,7	23,6
Na ₃ HY	46,5	46,5	46,5
Na ₄ Y	60,0	59,0	61,0

Rastvorljivost raste od mono- ka tetranatrijumovim solima u istom pravcu, a isto se povećava i sposobnost kompleksiranja jona metala kao i vrednosti pH rastvora usled povećane hidrolize tri- i tetranatrijumove soli u odnosu na mono- i dinatrijumovu so. Iako tri- i tetranatrijumove soli imaju preimućstvo u odnosu rastvorljivost u vodi, njihova primena je ograničena zbog porasta vrednosti pH rastvora i mogućnosti taloženja teških metala u obliku hidroksida ili baznih soli. Iz tih razloga, pri kompleksometrijskim titracijama najčešće se upotrebljava dinatrijumova so EDTA, Na₂H₂Y · 2H₂O (ili Na₂H₂EDTA) (pod trgovačkim imenom *Complexone III*, *Chelaton III*, *Idranal III*, *Titriplex III*, *Trilon B*, *Versene Disodium Salt*, *Sequestrene NA₂*). Ime EDTA se primenjuje kako na slobodnu kiselinu tako i na njenu so, odn. na anjonske oblike kiseline.

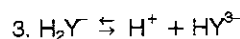
EDTA, kao tetraprotionska (četvorobazna) kiselina, H₄Y, disosuje u četiri stepena. Vrednosti parcijalnih konstanti disocijacije (za jonsku silu rastvora jačine I = 0,1 i t = 20°C) date su sledećim izrazima [8]:



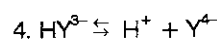
$$K_1 = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} = 1,0 \cdot 10^{-2} \quad pK_1 = 2,0$$



$$K_1 = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} = 2,12 \cdot 10^{-3} \quad pK_2 = 2,7$$

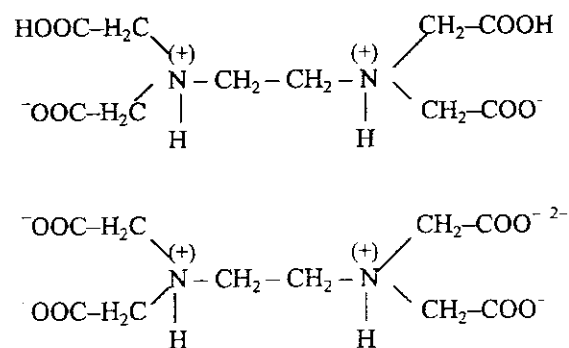


$$K_1 = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} = 6,9 \cdot 10^{-7} \quad pK_3 = 6,2$$



$$K_1 = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = 5,5 \cdot 10^{-11} \quad pK_4 = 10,3$$

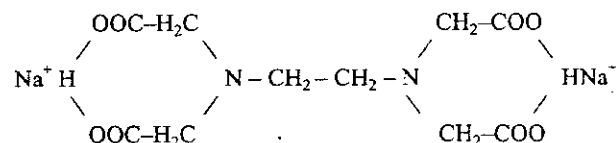
Iz vrednosti konstanti disocijacije sledi da se samo prva dva protona karbonskih grupa EDTA lako odvajaju, što je navelo Švarcenbaha da za EDTA pretpostavi duplu betainsku strukturu (slika 1).



Slika 1. Betainske strukture EDTA
Figure 1. Betainic structure of EDTA

Sa slike 1 se vidi da su protoni sa dve karbonske grupe prešli na atome azota. Prvi i drugi stepen disocijacije odgovaraju deprotonizaciji dve preostale karbonske grupe, a treći i četvrti deprotonizaciji od atoma azota.

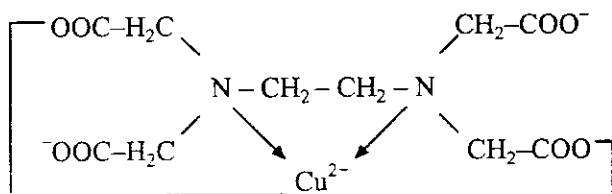
Na osnovu ispitivanja infracrvenih spektara EDTA i njenih di- i tetranatrijumovih soli, Čepman (*Chapman*) je zaključio da se prvi i drugi proton zamenjuju na suprotnim krajevima molekula i da preostala dva kiselinska protona koordiniraju karbonsku grupu i karbonsilatni jon na svakoj strani molekula, tako da dvovalentni anjon H₂Y²⁻ gradi *vodonični most*, te da bi EDTA trebalo pripisati sledeću strukturu formulu:



Zbog takve strukture treći stepen disocijacije je relativno slab. Poslednji kiselinski proton jona HY³⁻ prelazi susednom atomu azota, pa je mala vrednost četvrte konstante disocijacije vezana sa otpuštanjem protona od atoma azota.

Bez obzira koju od ovih dveju pretpostavki u pogledu strukture EDTA usvojili kao tačnu, ostaje činjenica da su samo prva dva vodonična jona karboksilnih grupa labilno vezana, i da se kao lako oslobađaju pri građenju soli metala.

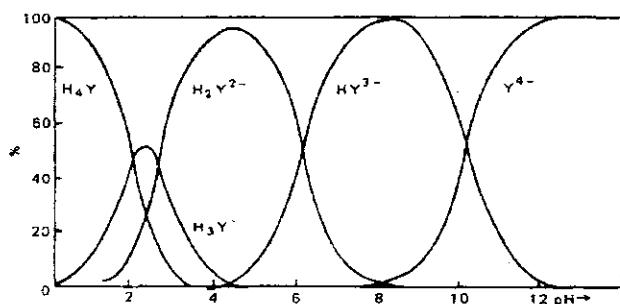
Strukturna formula EDTA sa jednim dvovalentnim jonom npr. sa Cu^{2+} jonom, kao graditeljem kompleksa, može se prikazati na sledeći način (slika 2).



Slika 2. Strukturna formula kompleksa EDTA sa Cu^{2+} -jonom
Figure 2. Structural formula of the EDTA complex with the Cu^{2+} -ion

Sastav rastvora EDTA u zavisnosti od vrednosti pH

Na slici 3 prikazana je raspodela različitih oblika EDTA i molski udeli (α , u %) pojedinih oblika u zavisnosti od vrednosti pH sredine [1,4].



Slika 3. Raspodela disocijacionih oblika EDTA u vodenom rastvoru u zavisnosti od vrednosti pH rastvora
Figure 3. Distribution of dissociation EDTA forms in aqueous solution as influenced by pH

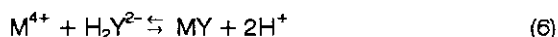
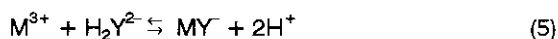
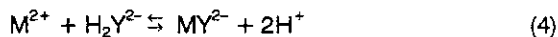
Koji će se oblici EDTA nalaziti u rastvoru, zavisice od vrednosti pH sredine. Kao što se može videti sa slike 3, EDTA je disosovana potpuno samo u jako alkalnoj sredini ($> \text{pH } 10,5$), dok je u širokom intervalu vrednosti pH oko tačke neutralizacije disosovana samo delimično.

U *kiselaj sredini*, pri vrednosti pH manjoj od 2,0, najvažniji oblik u rastvoru je neprotonizirana kiselina, H_4Y . Između 2,0 i 2,7 u rastvoru najveći udeo ima oblik H_3Y^- , između pH 2,7 i 6,2 prevladava oblik H_2Y^{2-} , između pH 6,2 i 10,3 prevladava HY^{3-} , dok se iznad vrednosti pH 10,30 u rastvoru nalazi uglavnom potpuno deprotonizirani anjon Y^{4-} .

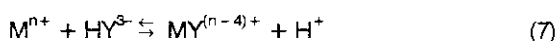
Kompleksi EDTA sa jonima metala. Konstante stabilnosti kompleksa jona metala-EDTA

Pri odgovarajućim uslovima EDTA gradi komplekse sa gotovo svim jonima metala, uključujući slabe komplekse sa nekim alkalnim metalima. Kompleksi su

rastvorni u vodi i bezbojni ili samo slabo obojeni. Kao heksadentatni ligand EDTA *reaguje sa jonima metala uvek u molskom odnosu 1:1, bez obzira na naelektrisanje jona*. Tako se u slabo kiselaj sredini (pH 3,0 – 6,0) nastajanje metal-EDTA kompleksa može prikazati jednačinama:



a u neutralnoj ili slabo baznoj sredini (pH 6,0 – 10,0) jednačinom:



odakle se vidi da prilikom nastajanja kompleksa joni metala istiskuju preostale protone vezane na Y^{4-} . Tek pri visokoj vrednosti pH ($> 10,00$) ligand se nalazi u obliku Y^{4-} i reaguje prema jednačini (8):



Konstante stabilnosti metal-EDTA kompleksa odnose se na ovu poslednju ravnotežu u kojoj učestvuje slobodni jon metala M^{n+} i slobodni anjon (deprotonizirani oblik EDTA) Y^{4-} , tj.

$$K_{MY} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]} \quad (9)$$

Objašnjenje ponašanja kompleksnih jedinjenja u rastvoru može se dobiti na osnovu poznavanja njihovih konstanti stabilnosti ili konstanti građenja kompleksa, K_{MY} . Prema vrednosti $\log(K_{MY}/\text{dm}^3/\text{mol})$, a prema tome i stabilnosti kompleksa sa EDTA, joni metala se mogu podeliti u tri grupe [7]:

$$\log(K_{MY}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)$$

– 7 do 11: katjoni zemnoalkalnih metala i Ag^+ ;

– 12 do 19: dvovalentni katjoni (osim zemnoalkalnih), zatim Al^{3+} , kao i katjoni lantanoida;

– > 20 : četvorovalentni i trovalentni katjoni (osim Al^{3+} i lantanoida), kao i Hg^{2+} i Sn^{2+} . Katjoni ove grupe grade najstabilnije komplekse sa EDTA.

EDTA kao tetraprotonska kiselina trebala bi da, u odnosu na njene krive titracije – neutralizacije, ispoljava četiri puferne oblasti između pojedinih ekvivalentnih tačaka. Međutim, kako prva dva protona EDTA jonizuju skoro istovremeno, to se, umesto prve dve puferne oblasti koje odgovaraju reakcijama disocijacije:

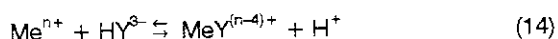


ispoljava samo jedna oblast zbog bliskih vrednosti konstanti disocijacije koje odgovaraju ravnotežama ($pK_1 = 2.0$; $pK_2 = 2.7$).

Druga puferna oblast odgovara nastajanju anjona HY^{3-} , a treća anjonu Y^{4-} :



EDTA se može titrisati samo kao triprotonska kiselina, pri čemu su samo prve dve kiseline, H_2Y i H_3Y^- , jakog aciditeta (kiselosti), dok su druge dve, H_2Y^{2-} i HY^{3-} veoma siabe, naročito HY^{3-} . Međutim, obe ove kiseline mogu da povećaju svoj aciditet u prisustvu onih jona metala koji sa EDTA grade stabilne komplekse, jer u tom slučaju dolazi do pomeranja ravnoteže disocijacije u desno kao rezultat smanjenja koncentracije anjona HY^{3-} i Y^{4-} usled građenja kompleksa:



Prisustvo zemnoalkalnih metala utiče na pomeranje treće puferne oblasti ka nižim vrednostima pH, pri čemu se anjon H_2Y^{2-} ponaša kao diprotonska kiselina kod kojih oba protona disosuju skoro istovremeno.

Konstanta stabilnosti kompleksa Cu^{2+} -jona i EDTA

Ako se uzme u obzir samo potpuno disosovani anjon EDTA, Y^{4-} , građenje kompleksa između Cu^{2+} -jona i anjona Y^{4-} odgovaralo bi reakciji (16):



Primenom zakona o dejstvu masa na ovo ravnotežno stanje dobija se konstanta stabilnosti, K_{CuY} :

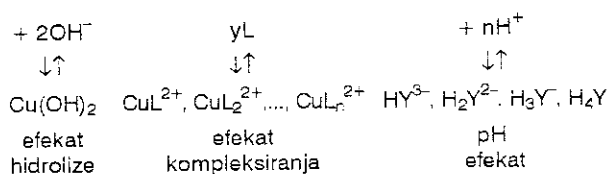
$$K_{CuY} = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]}, \quad (17)$$

pri čemu ova konstanta ravnoteže predstavlja *apsolutnu konstantu stabilnosti kompleksa*, a njena recipročna vrednost, $1/K_{MY}$, konstantu disocijacije kompleksa, odn. *apsolutnu konstantu nestabilnosti kompleksa*, β . Vrednosti konstante stabilnosti EDTA sa Cu^{2+} -jonom iznosi $\log(K_{MY}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3) = 18,8$ [3,7] (odn. 18,7 [5,6]), za rastvor jonske jačine $I = 0,1$, $t = 20^\circ\text{C}$, elektrolit KNO_3 .

Jednačina (16) pokazuje idealizovani slučaj za uslov da je EDTA u vodenom rastvoru potpuno disosovana i da se nalazi u obliku anjona Y^{4-} , dok se Cu^{2+} -jon nalazi u obliku hidratisanog "slobodnog" jona.

U praksi se, pored *primarne* ili glavne reakcije, opisane jednačinom (16) dešava i niz *sekundarnih* reakcija koje imaju uticaj na reakciju građenja kompleksa između Cu^{2+} -jona i EDTA. Zbog toga se, uzimajući u obzir sve

moгуće uticaje na reakciju građenja kompleksa, može napisati uopštena reakcija:



Od svih sporednih ravnoteža treba posebno istaći uticaj H^+ jona (*pH efekat*) i drugih kompleksirajućih reagenasa (*efekat kompleksiranja*) koji reagujući sa ligandom ili Cu^{2+} -jonom utiču na ravnotežu građenja kompleksa.

Za ove stvarne uslove, može se napisati *uslovna konstanta stabilnosti*:

$$K'_{CuY} = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y']}, \quad (18)$$

gde je:

$[Cu^{2+}]$ – ukupna koncentracija Cu^{2+} -jona u svim oblicima u rastvoru izuzev onog dela koji je reagovao sa EDTA;

$[Y']$ – ukupna koncentracija EDTA u svim oblicima u rastvoru izuzev onog dela koji je vezan na Cu^{2+} -jon.

Uslovne konstante stabilnosti koriste se da pokažu odnos između koncentracije nastalog kompleksa ($[CuY^{2-}]$), koncentracije neizreagovanog jona metala ($[Cu^{2+}]$) i koncentracije neizreagovane EDTA ($[Y']$) u realnim uslovima. One nisu prave konstante, jer opisuju stabilnost kompleksa samo pod određenim uslovima, ali se upravo na osnovu njihovih vrednosti može videti da li je posmatrana reakcija u datim uslovima moguća [9,10].

Uticaj pH vrednosti ili pH efekat

Vrednosti konstante stabilnosti za komplekse između Cu^{2+} -jona i kompleksirajućih agenasa (L) zavise od vrednosti pH rastvora, odn. one su prividne i mogu se za određenu vrednost pH izračunati.

Da bi se izračunala *uslovna konstanta stabilnosti* Cu^{2+} -jona-EDTA kompleksa, koristi se činjenica da su pri konstantnoj vrednosti pH relativne proporcije pojedinih oblika nekompleksirane EDTA fiksne. Tako je frakcija slobodnog deprotoniziranog anjona $\alpha_{Y^{4-}}$ (ili jednostavnije α_Y) jednaka:

$$\alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{[Y']} \quad (19)$$

odakle je: $[Y^{4-}] = \alpha_Y \cdot [Y']$.

Uvrštavanjem izraza za koncentraciju EDTA $[Y']$ u jednačinu (17), dobija se:

$$K_{CuY} = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}] \cdot \alpha_Y \cdot [Y']} = \frac{K'_{CuY}}{\alpha_Y} \quad (20)$$

gde $[Y^-]$ označava ukupna koncentracija EDTA u svim njenim oblicima u rastvoru izuzev onog dela koji je vezan na Cu^{2+} -jon:

$$[Y^-] = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (21)$$

Ovako dobijena konstanta stabilnosti naziva se *prividna* ili *efektivna konstanta stabilnosti* i obeležava sa K_{MY} , i izračunava iz *apsolutne konstante stabilnosti* uvođenjem frakcije slobodnog deprotoniziranog anjona A_Y , koji je dat izrazom:

$$\alpha_Y = 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]^3}{K_1K_2K_3} + \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} \quad (22)$$

odnosno

$$\alpha_Y = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} \quad (23)$$

pri čemu, K_1 , K_2 , K_3 i K_4 označavaju (*parcijalne*) konstante sva četiri stepena disocijacije EDTA.

S obzirom da su vrednosti (*parcijalnih*) konstanti disocijacije EDTA poznate, jednačina (23) omogućava izračunavanje faktora α_Y za bilo koju vrednost pH. U tabeli 2 dati su koeficijenti α_Y izračunati po ovoj jednačini za neke vrednosti pH.

Tabela 2. Koeficijenti α_Y za EDTA u zavisnosti od vrednosti pH
Table 2. The fraction of Y^{4-} (α_{Y4-} or α_Y) of EDTA as a function of pH

pH	α_Y	$-\log \alpha_Y$	pH	α_Y	$-\log \alpha_Y$
1,00	$1,0 \cdot 10^{-18}$	18,0	7,00	$4,8 \cdot 10^{-4}$	3,3
2,00	$3,7 \cdot 10^{-14}$	13,4	8,00	$5,4 \cdot 10^{-3}$	2,3
3,00	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6	9,00	$5,2 \cdot 10^{-2}$	1,3
4,00	$3,6 \cdot 10^{-9}$	8,4	10,00	0,35	0,45
5,00	$3,5 \cdot 10^{-7}$	6,5	11,00	0,85	0,07
6,00	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,7	12,00	0,98	0,01

Vrednost prividne ili efektivne konstante stabilnosti, K'_{CuY} , je:

$$K'_{CuY} = K_{CuY} \alpha_Y \quad (24)$$

odnosno

$$\log K'_{CuY} = \log K_{CuY} + \log \alpha_Y \quad (25)$$

Vrednosti $\log \alpha_Y$, u zavisnosti od promene vrednosti pH, prikazane su na slici 5.

Kako je za kvantitativnost određivanja većeg od 99,9% neophodan uslov da je $K'_{MY} \alpha \geq 10^9$, [7] što znači da, uz koncentraciju Cu^{2+} -jona $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, uslovna konstanta stabilnosti ne sme imati vrednost ispod $1,0 \cdot 10^8$ mol⁻¹dm³.

Na primer, u oblasti vrednosti pH 4,0–6,0, vrednost uslovne konstante stabilnosti K'_{CuY} iznosi: K'_{CuY} (za pH 4,0) = $3,6 \cdot 10^{9,8}$ mol⁻¹dm³, odn. K'_{CuY} (za pH 6,0) = $2,2 \cdot 10^{13,8}$, što znači da se sa povećanjem vrednosti pH raste vrednost uslovne konstante stabilnosti K'_{CuY} , a sa-

mim tim i stabilnost kompleksa Cu^{2+} -jona sa EDTA. Minimalna vrednost pH potrebna za građenje stabilnog kompleksa Cu^{2+} -jona sa EDTA iznosi 4,0.

Jednačina (25) važi uglavnom za komplekse CuY^{2-} , a ne i za hidrogen komplekse $CuHY^{1-}$ ili hidrokso komplekse $Cu(OH)Y^{3-}$, pošto pri izvesnim uslovima dolazi do građenja jednog ili drugog kompleksa u količinama koje ne mogu sasvim da se zanemare.

Uticaj kompleksirajućih agenasa ili efekat kompleksiranja

U slučaju da u rastvoru postoje neki kompleksirajući agensi (L), sposobni da sa Cu^{2+} -jonima gradi komplekse pored kompleksa sa EDTA (efekat kompleksiranja), onda se u tom slučaju mora izvršiti korekcija u odnosu na koncentraciju $Cu(II)$ vezanog za EDTA uvođenjem udela slobodnog metalnog jona $\alpha_{Cu^{2+}}$ ili, jednostavnije α_M :

$$\alpha_M = \frac{[Cu^{2+}]}{C_{Cu}} \quad (26)$$

odakle je: $[Cu^{2+}] = \alpha_M \cdot C_{Cu}$.

Kompleks između Cu^{2+} -jona i kompleksirajućeg reagensa (L) retko se nalazi u stehiometrijskom odnosu 1:1. Prema tome, ukupna koncentracija Cu^{2+} -jona, koja nije vezana sa EDTA, data je izrazom:

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuL] + \dots + [CuL_m] \quad (27)$$

gde je: C_{Cu} – analitička ili stehiometrijska ili ukupna koncentracija koja predstavlja zbir svih oblika bakra u rastvoru.

Konstante stabilnosti raznih kompleksa sa kompleksirajućim agensom L, date su sledećim jednačinama:

$$K_{s1} = \frac{[CuL]}{[Cu^{2+}][L]} ; K_{s2} = \frac{[CuL_2]}{[CuL][L]^2} ; \dots ;$$

$$K_{sm} = \frac{[CuL_m]}{[CuL_{m-1}][L]^m} \quad (28)$$

Zamenom članova $[CuL_1]$, $[CuL_2] + \dots + [CuL_m]$ u jednačini (27) odgovarajućim izrazom izvedenim iz konstante stabilnosti, dobija se:

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + K_{s1} [Cu^{2+}][L] + K_{s1} K_{s2} [Cu^{2+}][L]^2 + \dots + K_{sm} [Cu^{2+}][L]^m \quad (29)$$

Kombinovanjem jednačine (29) sa jednačinom (26), dobija se vrednost korekcionog faktora α_M :

$$\alpha_M = 1 + K_{s1} [L] + K_{s1} K_{s2} [L]^2 + \dots + K_{sm} [L]^m \quad (30)$$

Uvrštavanjem izraza za koncentraciju Cu^{2+} -jona u jednačinu (17), dobija se:

$$K_{CuY} = \frac{[CuY^{2-}]}{C_{Cu} \cdot \alpha_M \cdot [Y^{4-}]} = \frac{K'_{CuY}}{\alpha_M} \quad (31)$$

odnosno

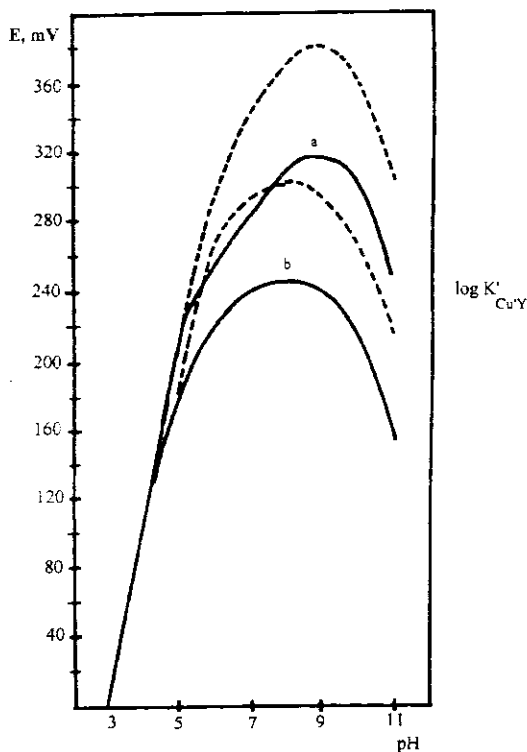
$$K'_{CuY} = K_{CuY} \cdot \alpha_M \cdot t_j$$

$$\log K'_{CuY} = \log K_{CuY} + \log \alpha_M \quad (32)$$

Na slici 4 optimalna $\log K'_{CuY}$ vrednost se opaža pod uslovima vrednosti pH kada se jon metala obično taloži kao hidroksid. Direktna titracija hidroksida metala u talogu metala nepoželjna je zbog toga što su reakcije titracije, uključujući i taloženje, ekstremno spore. U praksi se ovo lako izbegava dodatkom kompleksirajućeg agensa. Radi sprečavanja taloženja, kompleksirajući agens mora povećati pM vrednost na vrednost veću od one koja prouzrokuje hidrolizu.

Konsekventno tome, lok K'_{CuY} vrednost biće smanjena dodatkom kompleksirajućeg agensa. U idealnom slučaju, reakcija kompleksiranja biće samo zadovoljavajuća za rastvaranje taloga. K'_{CuY} u tom slučaju biće neznatno manja nego K'_{CuY} vrednost, što je prikazano na slici 4.

Ukupna uslovna konstanta stabilnosti, K''_{CuY} , dobija se kada se u jednačinu (17) uvrsti i vrednost za koncentraciju slobodnog Cu^{2+} -jona i slobodne EDTA, koja izražava kako uticaj kiselosti, tako i uticaj drugih kom-



Slika 4. $\log K'_{CuY} - pH$ i potencijal - pH krive za određivanje uslova rastvora i optimalne $\log K'_{CuY}$ vrednosti. Desno od vertikalne crte je oblast gde se zapaža taloženja $Cu(OH)_2$. Isprekidana linija predstavlja tačnu $\log K'_{CuY} - pH$ karakteristike, dok puna linija predstavlja potencijal - pH karakteristike.

Figure 4. $\log K'_{CuY} - pH$ and potential- pH plots for determining solution conditions and optimum $\log K'_{CuY}$ values. Precipitation of hydrous $Cu(II)$ hydroxide occurs to the right of the vertical dotted line. The dashed line in the case of copper shows the true $\log K'_{CuY} - pH$ characteristics; the solid line shows potential- pH characteristics.

pleksirajućih reagenasa na ravnoteže reakcija Cu^{2+} -jona sa EDTA:

$$K''_{CuY} = K_{CuY} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y = \frac{[CuY^{2-}]}{C_{Cu} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y [Y]} = \frac{[CuY^{2-}]}{C_{Cu} \cdot [Y]} \quad (33)$$

Uticaj hidrolize Konstantu stabilnosti ili efekat hidrolize

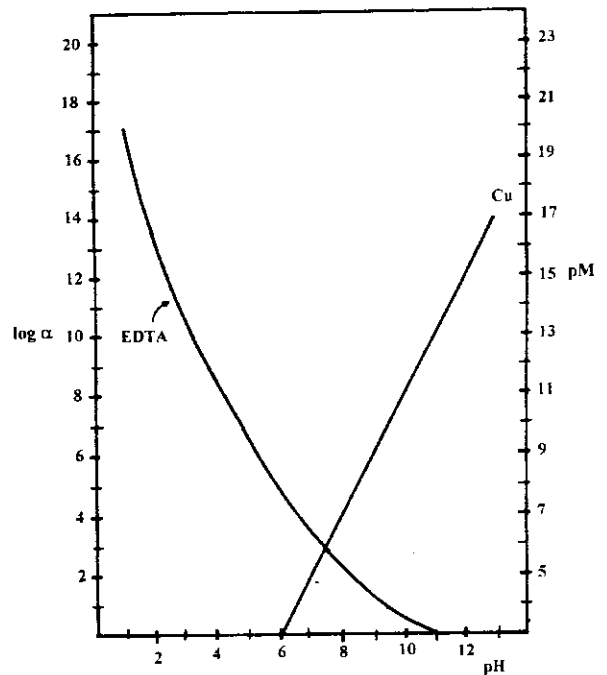
Hidroliza reguliše reakciju građenja kompleksa za što efektivnije titracije u jako baznoj sredini. Hidroliza Cu^{2+} -jona pod tim uslovima snižava efikasnost konstante stabilnosti, kao što se može videti iz opšte jednačine reakcije, na taj način što se smanjuje koncentracija Cu^{2+} -jona i dolazi do taloženja $Cu(OH)_2$. Zbog suprotnog uticaja ovog efekta, optimalna vrednost pH koja postoji za titraciju Cu^{2+} -jona i tačna vrednost pH zavisna je od stabilnosti datog metalnog kompleksa, lakoće hidrolize Cu^{2+} -jona i odnosa $pH - \log \alpha_Y$.

Rezultujući efekti ovih konkurentnih ravnoteža mogu se pratiti na slici 5, gde je prikazan efekat građenja taloga $Cu(OH)_2$ u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.

Prava linija, prikazana na slici 5, predstavlja promenu aktiviteta (izraženo kao pM) Cu^{2+} -jona po pitanju hidrolize za dvovalenti jon metala, što je prikazano jednačinom (34).

$$pM = pK_{sp} + 2pH - 28 \quad (34)$$

gde je K_{sp} proizvod rastvorljivosti bakar(II)-hidroksida ($1,6 \cdot 10^{-16}$) [4].



Slika 5. $\log \alpha_Y - pH$ i $pM - pH$ zavisnost za ispitivanu vrednost pH i efekat hidrolize na proces građenja kompleksa
Figure 5. $\log \alpha_Y - pH$ i $pM - pH$ plots for examining pH and hydrolysis effects on complex formation

Odgovarajuća efektivna konstanta ravnoteže za reakciju između hidroksida metala i EDTA je:

$$\log K_s' = \log K_s - \log \alpha - pM \quad (35)$$

ZAKLJUČAK

U analitičkoj hemiji veliku primenu nalaze jedinjenja koja formiraju veoma stabilne komplekse – *helate*. Najpoznatija od svih je EDTA i njene soli. Molekul EDTA raspolaže sa šest koordinativnih mesta, ubraja se u heksadentatne ligande, tj. dva vezujuća atoma azota i četiri atoma kiseonika iz karboksilnih grupa i gradi komplekse sa gotovo svim jonima metala.

U ovom radu analizirana je reakcija građenja kompleksa Cu^{2+} jona sa EDTA počev od glavne reakcije preko različitih uticaja sporednih reakcija na kompleks Cu^{2+} -EDTA: pH efekat, efekat kompleksiranja i efekat hidrolize. Dati su izrazi za uslovne konstante stabilnosti kompleksa, koje obuhvataju ravnotežne reakcije u realnim uslovima. Pokazano je da na reakcije kompleksiranja, koje su ravnotežne reakcije, paralelno utiču sledeći faktori: pH vrednost rastvora i prisustvo kompleksirajućih agenasa koji sa jonom metala takođe mogu da grade stabilan kompleks. Uticaj sporednih reakcija razmatran je i preko uslovnih konstanti stabilnosti.

SUMMARY

COMPLEXOMETRIC DETERMINATION

Part I – EDTA and complex formation with the Cu^{2+} -ion

(Professional paper)

Miloš B. Rajković,
Faculty of Agriculture, Belgrade-Zemun

Compounds forming very stable complexes – chelates, have a wide field of application in analytical chemistry. The most famous group of these compounds are complexons. Complexons represent organic polyaminocarbonic acids as for example ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and its salts. The EDTA molecule has six coordinative sites. It is a hexadentate ligands, i.e. it has two binding nitrogen atoms and four oxygen atoms from carboxyl groups and it forms complexes with almost all metal ions. EDTA as a tetraprotonic acid, H_4Y , dissociates through four steps, yielding the ions H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} and Y^{4-} . Which of the EDTA forms will be encountered in a solution, depends on the pH. Due to the poor solubility of EDTA in pure water, as well as in most organic solvents, the disodium salt of EDTA $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, under the commercial name complexon III, is utilized for analytical determinations. In water, EDTA forms soluble, stabile chelate complexes with all cations, at the molar ratio 1:1, regardless of the charge of the metal ion. In contrast to other equilibria, which are mainly defined by Le Chatellier's principle, equilibria related to metal-EDTA complex formation are also dependent on the influence of the secondary equilibria of EDTA complex formation. Complexing reactions, which are equilibrium reactions, are simultaneously influenced by the following factors: solution pH and the presence of complexing agents which may also form a stabile complex with metal ions. The secondary reaction influence may be viewed and monitored through conditional stability constants.

In the first part of the paper, the reaction of the formation of the Cu^{2+} -ion complex with EDTA is analysed beginning from the main reaction through various influences of secondary reactions on the complex Cu^{2+} -EDTA: pH effect, complexation effect and hydrolysis effect. The equations are given for conditional stability constants, which include equilibrium reactions under actual conditions.

U ovom radu dokazana je primenljivost EDTA za određivanje bakra u rastvorima putem građenja helatnog kompleksa Cu^{2+} -EDTA, kao i način poboljšanja samog analitičkog postupka.

LITERATURA

- [1] I. Rikovski, M. Džamić i M.B. Rajković, "Praktikum iz analitičke hemije", III izmenjeno i dopunjeno izdanje, Građevinska knjiga, Beograd, 2000.
- [2] D.G. Christian, "Analytical Chemistry", IV Ed., John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [3] V. Golubović, "Organski reaktivni u analitičkoj hemiji", Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1980.
- [4] A.D. Skoog, M.D. West and J.F. Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College Publishing, New York, Chicago, USA, 1988.
- [5] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L.G. Gilhen (compilers), "Stability Constants of Metal Ion Complex", Part I, Chemical Society, London, Spec.Publ. 6, 1957.
- [6] R.W. Schmid and C.N. Reilley, *J.Am.Chem.Soc.*, **78** (1956) 5513.
- [7] J. Savić i M. Savić, "Osnovi analitičke hemije – klasične metode", Svjetlost, Sarajevo, 1989.
- [8] R.D. Braun, "Introduction to Chemical Analysis", McGraw-Hill, USA, 1982.
- [9] M.B. Rajković, B. Vučurović, K. Karlijković-Rajić i S. Đorđević, "Analitička hemija – elementi teorije sa zadacima", Savremena administracija, Beograd, 1993.
- [10] D. Havay, "Modern Analytical Chemistry", The McGraw Hill Companies, Inc., Boston, USA, 2000.

Key words: Ethylenediaminetetraacetic acid – EDTA • Chelate effect • Complexing agent • Conditional formation constant • Cu^{2+} -ion • Multidentate ligand •

Ključne reči: Etilendiamintetrasirćetna kiselina – EDTA • Helatni efekat • Kompleksirajući reagens • Uslovna konstanta stabilnosti kompleksa • Cu^{2+} -jon • Polidentatni ligand •