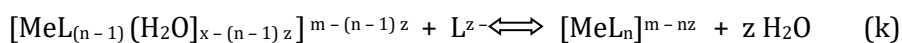
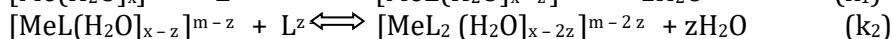
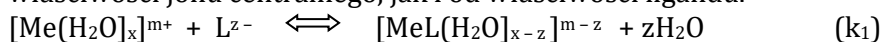


## Analiza ilościowa. Kompleksometria

Opracowanie: dr inż. Przemysław Krawczyk

Kompleksometria to dział objętościowej analizy ilościowej, w którym wykorzystuje się reakcje tworzenia związków kompleksowych. Wykorzystane mogą być jednak tylko te reakcje, w wyniku których powstają trwałe związki, to znaczy takie, których stałe trwałości (tworzenia) mają dużą wartość, rzędu  $10^6$  lub więcej. Reakcja tworzenia związków kompleksowych polega na przyłączaniu przez jon centralny ligandów i w większości przypadków proces ten zachodzi stopniowo. W roztworze wodnym jony metali  $Me^{m+}$  występują w postaci akwakompleksów  $[Me(H_2O)_x]^{m+}$ . Jeżeli do tego roztworu dodaje się roztwór zawierający ligand  $L^{z-}$ , to mogą tworzyć się kompleksy o różnej liczbie ligandów. Liczba koordynowanych ligandów zależy zarówno od właściwości jonu centralnego, jak i od właściwości ligandu.



W większości przypadków trwałość jonów kompleksowych maleje ze wzrostem liczby ligandów.

Do najbardziej znanych

metod kompleksometrycznych zaliczyć można:

- **Kompleksonometrię** – odczynnikiem miareczkującym jest najczęściej sól disodowa kwasu etylenodiaminatetraoctowego;
- **Merkurymetrię** – odczynnikiem miareczkującym jest azotan(V) rtęci(II);
- Fluorometrię – odczynnikiem miareczkującym są jony  $F^-$ .

**Wskaźnikami w reakcjach kompleksowania** są związki tworzące osady lub mało trwałe kompleksy barwne z roztworem miareczkującym, względnie z substancją oznaczaną. Barwa tych kompleksów powinna różnić się od barwy wolnego wskaźnika w tych warunkach. W miareczkowaniach kompleksometrycznych stosuje się również wskaźniki redoks, a także bezbarwne związki, które w końcowym punkcie miareczkowania tworzą barwne jony kompleksowe. Osobną grupę wskaźników tworzą wskaźniki metalochromowe, są to barwne aniony związków organicznych, posiadające inne zabarwienie w jonie kompleksowym, a inne w stanie nie związanym. Podczas miareczkowania wskaźnik zostaje wyparty z kompleksu przez jon o silniejszych właściwościach kompleksotwórczych, w wyniku czego powraca pierwotna barwa wskaźnika.

### KOMPLEKSONOMETRIA

W analizie objętościowej znaczenie posiadają związki organiczne, które z kationami tworzą kompleksy. Największe zastosowanie w tym dziale ilościowej chemii analitycznej posiadają związki chelatowe (kleszczowe), od starogreckiego *chele* – kleszcze. W kompleksach tych ligandy, najczęściej związki organiczne, zawierają więcej niż jeden atom ligandowy i zajmują więcej niż jedno miejsce w sferze koordynacyjnej metalu. W analizie ilościowej na szczególną uwagę zasługują trwałe kompleksy tworzące się w reakcjach wielu metali z **kompleksonami**, stąd nazwa jednego z działów kompleksometrii – **kompleksonometria**. Kompleksyony są to kwasy aminokarboksylowe i ich sole, najczęściej sodowe. Jednak spośród całej dość licznej grupy tych związków, w analizie kompleksometrycznej zastosowanie znalazły głównie trzy: kwas nitryltriocetowy – komplekson I ( $H_3Y$ , NTA), kwas etylenodiaminatetraoctowy – komplekson II (kwas wersenowy,  $H_4Y$ , EDTA) i sól disodowa kwasu etylenodiaminatetraoctowego – komplekson III (wersenian sodu,  $Na_2H_2Y$ ).

Kwas wersenowy jest słabym kwasem, którego  $pK_a$  kolejnych etapów dysocjacji wynoszą:  $pK_{a1} = 2,1$ ;  $pK_{a2} = 2,8$ ;  $pK_{a3} = 6,2$ ;  $pK_{a4} = 10,3$ . Sumaryczną reakcję dysocjacji można zapisać zgodnie z równaniem:

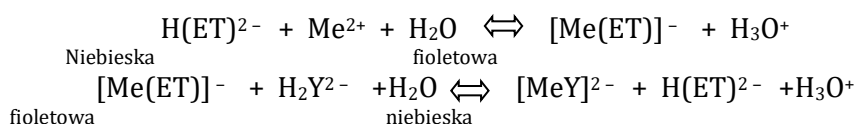


Stężenie jonów  $Y^{4-}$  w roztworze zależy od jego pH. Obniżenie pH roztworu powoduje zmniejszenie stężenia jonów  $Y^{4-}$  w roztworze, stąd kwas wersenowy lepiej kompleksuje jony w środowisku alkalicznym.

Oznaczanie kationów metali w obecności jonów przeszkadzających można wykonać wykorzystując **reakcje maskowania**. Reakcje te polegają na wiązaniu jonów przeszkadzających w kompleksy trwalsze od kompleksów tych jonów z EDTA.

Trwałość kompleksów metali wzrasta ze wzrostem stopnia utlenienia kationu. Kationów jednowartościowych nie można oznaczać bezpośrednio kompleksometrycznie, ponieważ tworzą one kompleksy nietrwałe. Kompleksy kationów dwuwartościowych są znacznie trwalsze i istnieją w środowisku alkalicznym i słabo kwaśnym. Kationy trój- i czterowartościowe tworzą z EDTA najtrwalsze połączenia i można je oznaczać nawet w środowisku silnie kwaśnym. Wśród jonów na tym samym stopniu utlenienia najtrwalsze kompleksy dają jony metali przejściowych.

W kompleksonometrii największe zastosowanie znalazły **wskaźniki metalochromowe**. W warunkach miareczkowania tworzą one z oznaczanym jonem metalu barwny kompleks, o stałej trwałości wystarczająco mniejszej od stałej trwałości kompleksu Me – EDTA (wykładnik stałej trwałości kompleksu Me – wskaźnik powinien być przynajmniej o 4 jednostki mniejszy od wykładnika stałej trwałości kompleksu Me – EDTA). Kompleks wskaźnika z metalem posiada inną barwę niż wolny wskaźnik powstały z tego kompleksu w punkcie równoważnikowym reakcji. Najczęściej stosowanym wskaźnikiem podczas miareczkowania wersenianem disodu jest czerń eriochromowa T, oznaczana umownie H<sub>3</sub>ET. Przebieg wyżej opisanej reakcji można przedstawić równaniem:



Wskaźniki metalochromowe najczęściej stosowane w kompleksonometrii

Wskaźniki	Oznaczany kation	Warunki oznaczania
Błękit metylotymolowy	Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	pH = 5 – 6
Czerń eriochromowa T	Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup> Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	pH = 10 pH = 10 miareczkowanie odwrotne MgCl <sub>2</sub> pH = 9 miareczkowanie odwrotne pH = 1 ZnSO <sub>4</sub>
Fiolet pirokatechinowy	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	pH = 10 pH = 9 pH = 5,5 – 6
Kalces	Ca <sup>2+</sup>	pH = > 12
Mureksyd	Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Ag <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup>	pH = 8 – 9 pH = 10 – 11 pH = > 12
PAN (pirydyloazonaftol)	Cu <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup> Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	pH = 5 – 6 pH = 1 – 3 pH = 10 miareczkowanie odwrotne CuSO <sub>4</sub> pH = 1 – 3 miareczkowanie odwrotne Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

#### Obowiązujący zakres materiału:

- 1) Kompleksometria i wskaźniki stosowane w tej metodzie;
- 2) Kompleksometria i wskaźniki stosowane w tej metodzie;
- 3) Inne metody kompleksometryczne;
- 4) Oznaczanie twardości wody – demonstracja;
- 5) Obliczenia rachunkowe w kompleksometrii.

#### Literatura:

Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, T. 1-2, PWN W-wa, 2001.  
Lipiec T., Szmal Z.S., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, W-wa 1988.

**Pytania kontrolne:**

1. Na czym polega metoda kompleksometryczna;
2. Jakie wskaźniki stosujemy w tej metodzie?
3. Co to jest kompleksometria?
4. Jakie wskaźniki stosujemy w kompleksometrii?
5. Podaj zasadę kompleksometrycznego oznaczania Ca i Mg obok siebie.
6. Na czym polega bezpośrednie miareczkowanie i jakie metale można oznaczyć tym sposobem?
7. Wyjaśnij skrót EDTA.
8. Kationy tworzące kompleksy z kwasem wersenowym;
9. Co to jest reakcja maskowania?
10. Co to jest twardość wody i jak się ją wyraża?
11. Opisz przebieg kompleksometrycznego oznaczania twardości wody.
12. Podaj zakres wartości jakie obowiązują przy określaniu stopnia twardości dla wody miękkiej, twardej i bardzo twardej.

**Cel ćwiczenia:**

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z prawami, zjawiskami i reakcjami zachodzącymi w dziale chemii analitycznej – kompleksometria, wyrobieniem umiejętności wykorzystywania tej metody w podstawowych oznaczeniach objętościowych (oznaczanie twardości wody) i związanych z tym obliczeń, a także umiejętnością poprawnego zapisywania wzorów chemicznych związków kompleksowych

**Sprzęt laboratoryjny:** biureta, kolby miarowe (100 cm<sup>3</sup>), kolby stożkowe (250 cm<sup>3</sup>), pipety.

**Odczynniki:** wersenian disodu, bufor amoniakalny, czerń eriochromowa T, kalces, NaOH, HCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,

**Wykonanie**

**1) Kompleksometria**

**a) Oznaczanie jonów wapnia**

Pipetą pobierz 10 cm<sup>3</sup> badanego roztworu zawierającego jony wapnia i przenieś do kolby stożkowej, rozcieńcz wodą destylowaną do około 100 cm<sup>3</sup>, a następnie dodaj 10 cm<sup>3</sup> 1M roztworu NaOH (tak aby pH wynosiło ok. 12 – 13). Do próby dodaj szczyptę kalcesu i miareczkuj mianowanym roztworem EDTA (którego dokładne stężenie wyznaczyłeś w ćwiczenia a) do zmiany barwy z różowo-fioletowej na niebieską. Oznaczenie przeprowadź 3 – krotnie.

**b) Oznaczanie jonów magnezu**

Pipetą pobierz 10 cm<sup>3</sup> badanego roztworu zawierającego jony magnezu i przenieś do kolby stożkowej, rozcieńcz wodą destylowaną do około 100 cm<sup>3</sup>, a następnie dodaj 5 cm<sup>3</sup> buforu amoniakalnego (pH=10). Do próby dodaj szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkuj mianowanym roztworem EDTA (którego dokładne stężenie wyznaczyłeś w ćwiczenia a) do zmiany barwy z różowo-fioletowej na niebieską. Oznaczenie przeprowadź 3 – krotnie.

## 2) Wyznaczanie twardości wody

### a) Oznaczenie twardości węglanowej wody

**(pamiętaj aby nie wylewać roztworów z kolb po przeprowadzonym oznaczeniu!!!!)**

Do kolby stożkowej o pojemności 250 ml odmierzyć 100 ml badanej wody, dodać 2 – 3 krople oranżu metylowego i miareczkować mianowanym roztworem HCl (1 M) do zmiany barwy żółtej na pomarańczową. Oznaczenie przeprowadzić 3 – krotnie.

### b) Oznaczenie twardości ogólnej wody

Do próby pozostałej po oznaczeniu twardości węglanowej (próba jest już zakwaszona w wyniku przeprowadzonego miareczkowania) dodać 5 ml buforu amonowego, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkować roztworem  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  do zmiany fioletowej na niebieską. Oznaczenie przeprowadzić 3 – krotnie.

### Opracowanie wyników:

1. Odpowiedz na pytania kontrolne.
2. Wyznacz twardość węglanową i ogólną badanej wody w przeliczeniu na zawartość CaO i w stopniach niemieckich.
3. Wyznacz dokładne stężenie  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
4. Na podstawie przeprowadzonego doświadczenia oblicz zawartość jonów magnezu (w mg) w analizowanym roztworze.
5. Na podstawie przeprowadzonego doświadczenia oblicz zawartość jonów wapnia (w mg) w analizowanym roztworze.
6. Oblicz błąd względny i bezwzględny oznaczenia.
7. Zaproponuj metodę oznaczania jonów miedzi.