

Oznaczenia oparte na reakcjach tworzenia kompleksów

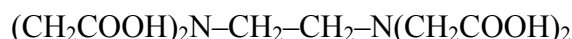
Analityczne metody kompleksometryczne wykorzystują zdolność tworzenia związków kompleksowych przez oznaczane jony. W większości analiz ilościowych tworzą się związki chelatowe. Do metod tworzenia kompleksów niechelatowych należy merkurymetria, w której oznacza się substancje przez miareczkowanie roztworem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Jest to metoda o ograniczonym zastosowaniu. Metodą miareczkowania z utworzeniem kompleksów chelatowych można oznaczać bardzo dużą grupę substancji. Jest to metoda rozwijająca się bardzo szybko i mająca bardzo duże znaczenie. Za jej pomocą można oznaczać prawie wszystkie kationy (z wyjątkiem litowców), a także wiele anionów. Jest więc metodą uniwersalną, a poza tym łatwą do wykonania i odznaczającą się dużą dokładnością. Podstawą metody jest tworzenie związków kompleksowych badanych substancji z roztworami tzw. kompleksonów.

KOMPLEKSONY

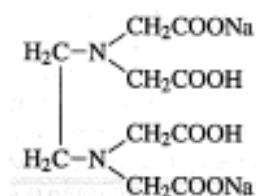
Kompleksony są to kwasy aminopolikarboksylowe, mające zdolność tworzenia kompleksów kleszczowych (chelatowych), wskutek obecności w cząsteczkach kilku miejsc aktywnych. Obecnie znanych jest około 20 kompleksonów. Przykładem najczęściej stosowanych kompleksonów są:

komplekson I – kwas nitrylotrioctowy $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$

komplekson II – kwas wersenowy (etylenodiaminotetraoctowy) o wzorze:

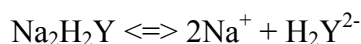


Dla uproszczenia można się posługiwać skrótem nazwy kwasu - EDTA. Wzór cząsteczki również się upraszcza, zapisując go w postaci H_4Y , gdzie Y stanowi anion kwasu. komplekson III - sól disodowa kwasu wersenowego o wzorze:

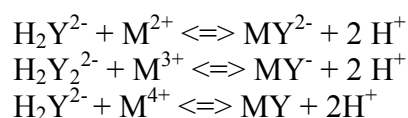


W skrócie stosuje się również nazwę EDTA, a uproszczony wzór przyjmuje postać $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Wersenian disodu jest częściej stosowany w analizie od kwasu wersenowego, ponieważ jest lepiej rozpuszczalny w wodzie. Rozpuszczalność $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wynosi 10,8 g w 100 g wody, w temperaturze 22°C, a kwasu wersenowego tylko 0,2 g w tych samych warunkach.

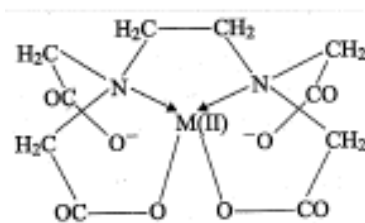
Miejsca aktywne kompleksonów (atomy ligandowe, do których mogą przyłączać się jony metalu) wynikają z budowy ich cząsteczek. W przypadku kompleksonu III są to atomy azotu i tlenu grup karboksylowych, mające nie związane pary elektronów. Reakcje tworzenia połączeń kompleksonów z jonami przebiegają zawsze w stosunku: mol kationów metalu na mol anionów wersenianowych (bez względu na wartość ładunku jonu). W roztworach wodnych komplekson III dysocjuje zgodnie z równaniem reakcji:



Powstające jony diwodorowersenianowe reagują z jonami metalu według równań:



Wzór jonu kompleksowego, tworzącego się w wyniku reakcji, jest przedstawiony na przykładzie połączenia jonu magnezu z jonem wersenianowym. Powstający jon chelatowy jest zbudowany z pięciu pierścieni pięciocłonowych.

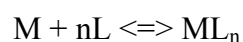


WARUNKI REAKCJI KOMPLEKSOWANIA

Reakcje tworzenia związków kompleksowych należą do procesów zachodzących łatwo w roztworach o różnym stężeniu i temperaturze pokojowej. Warunkiem niezbędnym do przebiegu reakcji jest właściwa struktura elektronowa reagentów. Aby tworzył się jon kompleksowy musi reagować kation, stanowiący akceptor elektronów, z jonami lub cząsteczkami będącymi donorami elektronów. Kation stanowi tzw. jon centralny, a donory elektronów – ligandy. Atomami donorowymi w ligandach są pierwiastki 14, 15, 16 i 17 grupy układu okresowego. Najczęściej są to atomy azotu, tlenu, siarki. Jony centralne w typowych kompleksach są kationami metali. Metale te dzieli się na trzy grupy: A, B i C. Do grupy A należą pierwiastki 2 i 1 grupy układu okresowego oraz glin. Grupę B tworzą metale z 18-elektronową powłoką zewnętrzną (m.in. miedziowce, cynkowce, cyna, ołów, antymon, bizmut). W grupie C znajdują się metale przejściowe (powłoki d i f nie są zapelnione, należą tu m.in. żelazowce).

Liczba ligandów przyłączona do jonu centralnego jest różna, zależna od średnicy atomu centralnego i liczby par elektronów, jakie mogą być przyłączone do jonu centralnego w celu uzyskania konfiguracji najbliższego gazu szlachetnego. Ponieważ wiązania tworzące się między ligandami a jonem centralnym są wiązaniami koordynacyjnymi, to liczbę ligandów nazywa się liczbą koordynacyjną. Najczęściej spotyka się liczbę koordynacyjną parzystą równą: 4, 6, 2, a bardzo rzadko 8 i 12.

Proste związki kompleksowe powstają w badaniach jakościowych, np.: przy rozpuszczaniu chlorku srebra, maskowaniu jonów miedzi itd. W analizie ilościowej, w kompleksometrii, zastosowanie mają chelaty, w których występują ligandy wielofunkcyjne (wielokoordynacyjne). Reakcje tworzenia kompleksów w roztworach można przedstawić równaniem:



w którym:

M - atom centralny,

L - ligand.

Jest to reakcja odwracalna, ustala się w czasie jej przebiegu stan równowagi opisany wzorem:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

w którym:

β - stała trwałości kompleksu.

Trwałość reakcji odwrotnej, czyli rozpadu kompleksu, można określać na podstawie wzoru:

$$K = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

w którym:

K - stała nietrwałości kompleksu.

Stała nietrwałości określa stopień dysocjacji jonu kompleksowego. Stałe trwałości i nietrwałości są wielkościami charakterystycznymi dla określonego kompleksu w określonych warunkach. Porównując wartości stałych trwałości i nietrwałości, można przewidzieć przebieg reakcji kompleksowania w mieszaniu jonów, a także dobrać wskaźniki kompleksometryczne.

Ponieważ wartości liczbowe stałych trwałości i nietrwałości są bardzo małymi liczbami, to wygodniejsze do stosowania są logarytmy tych wartości (podobnie jak stężenia H^+ określa wartość pH), $-\lg K = pK$ i $\lg \beta$. W tabeli są podane wartości logarytmów stałych trwałości kompleksów metali z EDTA w temp. 20°C, w roztworze kwasu solnego o $c_m = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

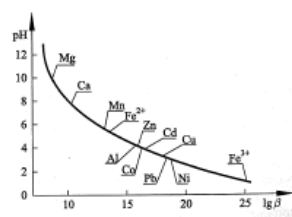
Tabela. Logarytmy stałych trwałości

Kation	Grupa	$\lg \beta$	Kation	Grupa	$\lg \beta$
Na^+	A	1,66	Mn^{2+}	C	14,04
Ag^+	B	7,20	Co^{2+}	C	16,31
Mg^{2+}	A	8,7	Co^{3+}	C	36,0
Ca^{2+}	A	10,96	Cu^{2+}	B	18,8
Ba^{2+}	A	7,8	Zn^{2+}	B	16,5
Fe^{2+}	C	14,3	Cr^{3+}	C	24,0
Fe^{3+}	C	25,1	Al^{3+}	A	15,5

Analizując wartości podane w tabeli można zaobserwować zależność trwałości tworzonych kompleksów od wartości ładunku jonu. W grupie A jednododatni jon Na^+ tworzy kompleks o wiele mniej trwały niż trójodatni jon Al^{3+} . Jony żelaza(II) i (III) (z tej samej grupy C) też znacznie różnią się trwałością tworzonych kompleksów. Na podstawie porównania wartości podanych w tabeli można przewidzieć kolejność tworzenia się kompleksów w mieszaniu kationów. Jeżeli w roztworze znajdują się jony Fe^{3+} i Al^{3+} , to przy dodawaniu EDTA w pierwszej kolejności utworzy się kompleks FeY^- , a dopiero po wyczerpaniu jonów żelaza zacznie się tworzyć kompleks AlY^- .

Na trwałość jonów kompleksowych wpływa również odczyn roztworu. Wzrost stężenia jonów wodorowych powoduje zmniejszenie trwałości kompleksu (w reakcji kompleksowania powstają jony wodorowe). Im wyższe ich stężenie, tym bardziej stan równowagi przesuwa się w kierunku reakcji odwrotnej. Dlatego w kompleksometrii bardzo ważne jest ustalenie odpowiedniej wartości pH roztworu. Z przebiegu reakcji analitycznych wynika, że kompleksy kationów dwudodatnich są trwałe w środowisku zasadowym lub słabo kwasowym, kompleksy kationów trójodatnich są trwałe w roztworach o $pH = 1-2$, a kompleksy jonów czterododatnich mogą być trwałe nawet w roztworach o $pH < 1$. Zależność trwałości

kompleksów od pH roztworu przedstawia krzywa Ringboma. Przy określonej wartości pH roztwór EDTA o $c_m = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wiąże w kompleks 99,9% danego kationu.



Rys. Krzywa Ringboma

Z analizy krzywej wynika, że im mniejsza jest wartość stałej trwałości, tym większe pH musi wykazywać roztwór badany kompleksometrycznie.

Reakcje analityczne w kompleksometrii przeprowadza się niekiedy w podwyższonej temperaturze. Jest to spowodowane występowaniem w roztworach wodnych jonów w postaci akwakompleksów. Jony metali trójwartościowych tworzą tak trwałe akwakompleksy, że w temperaturze pokojowej szybkość tworzenia jonów z kompleksonami jest znikoma; tak zachowuje się Cr(III), Al(III), Fe(III). W oznaczeniach tego ostatniego wystarczy podwyższyć temperaturę do 40°C, ale w przypadku glinu ogrzewa się najczęściej roztwór do temperatury wrzenia.

WSKAŹNIKI

Wskaźniki stosowane w kompleksometrii można podzielić na dwie grupy: metalowskaźniki i wskaźniki redoks. Większe znaczenie ma pierwsza grupa. Metalowskaźniki są to substancje organiczne z grupami kwasowymi, wykazujące zdolność tworzenia związków kompleksowych z oznaczanym kationem lub kationem stosowanym do odmiareczkowania nadmiaru kompleksonu.

Substancje stosowane jako wskaźniki w kompleksometrii powinny spełniać kilka podstawowych warunków:

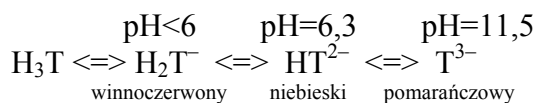
1. Kompleks miareczkowanego jonu metalu ze wskaźnikiem musi być mniej trwały niż jego związek z kompleksonem.
2. Różnica barw między wolnym wskaźnikiem a kompleksem metal-wskaźnik powinna być wyraźna.
3. Reakcja wskaźnika z jonem metalu powinna zachodzić natychmiast i mieć odpowiednią czułość, tzn. taką, aby w pobliżu PR miareczkowania zabarwienie roztworu było jeszcze wyraźne (pomimo małego stężenia kompleksu wskaźnik-metal).
4. Przebieg reakcji barwnej nie powinien zależeć od czynników ubocznych.

W przypadku **miareczkowania bezpośredniego** do roztworu zawierającego badany składnik, o odpowiednim pH, dodaje się wskaźnik. Wskaźnik tworzy z niewielką ilością kationu jon kompleksowy o określonej barwie. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się komplekson, aż do momentu zmiany barwy wskaźnika. Komplekson tworzy trwalsze jony z badanym kationem i wypiera wolne jony wskaźnika z kompleksu z kationem. Wywołuje to zmianę barwy roztworu.

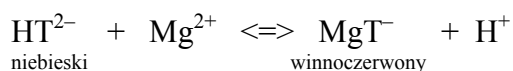
Przykład

W badanym roztworze określa się zawartość jonów magnezu. Ponieważ jest to jon dwudodatni, to roztwór powinien mieć odczyn zasadowy. Do takiego roztworu dodaje się szczyptę wskaźnika, czerni eriochromowej T i miareczkuje roztworem EDTA.

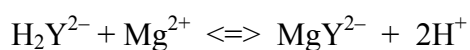
Czerń eriochromowa T jest kwasem trójpłatonywym, którego wzór jest zapisywany umownie w postaci H_3T . Jest to substancja stała, barwy czarnej, dobrze rozpuszczalna w wodzie i dysocjująca w roztworze wodnym trójpłatonywio, zależnie od pH środowiska, dająca aniony o różnej barwie:



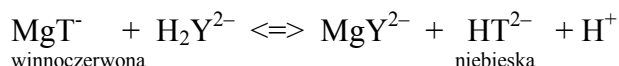
Po dodaniu do badanego roztworu wskaźnika reaguje on z jonami magnezu:



Roztwór przyjmuje barwę winnoczerwoną. Podczas miareczkowania roztworem EDTA zachodzi wiązanie wolnych jonów magnezu:



Roztwór nie zmienia barwy. Dopiero po związaniu wolnych jonów magnezu EDTA wypiera jony magnezu związane w kompleks ze wskaźnikiem i barwa roztworu zmienia się na niebieską:



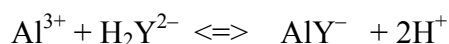
Należy zwrócić uwagę na to, że w tym miareczkowaniu PR następuje po całkowitej zmianie barwy roztworu. Nie może to być barwa przejściowa czerwonebieska (jak w alkacymetrii), ale musi być zdecydowanie niebieska.

W niektórych oznaczeniach stosuje się **miareczkowanie nadmiaru** (odwrotne). Polega ono na dodaniu do badanego roztworu określonego nadmiaru EDTA, a następnie na odmiareczkowaniu nadmiaru kompleksonu innym mianowanym roztworem, zawierającym kation tworzący kompleks słabszy z EDTA niż kation oznaczany. Metoda ta jest stosowana wtedy, gdy oznaczane kationy reagują zbyt wolno z kompleksonem, wytrącają się w postaci osadów przy odpowiednim do miareczkowania pH roztworu, nie reagują ze wskaźnikami lub tworzą z nimi zbyt trwałe jony kompleksowe.

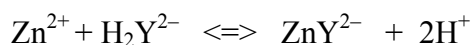
Przykład

Oznaczanie glinu prowadzi się przez dodanie do roztworu określonego nadmiaru EDTA i odmiareczkowanie tego nadmiaru mianowanym roztworem cynku, wobec mieszaniny wskaźników 3,3'-dimetylnaftydyny i $[Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$. Reakcje zachodzące w roztworze mają następujący przebieg:

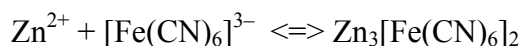
1) dodanie nadmiaru EDTA:



2) miareczkowanie nadmiaru EDTA roztworem cynku:



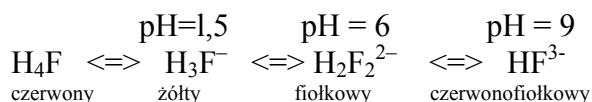
3) PK miareczkowania, pierwsza kropla nadmiaru roztworu cynku:



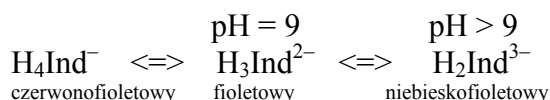
Koniec miareczkowania poznaje się po zmianie barwy roztworu na różową, wskutek utleniania dimetylonaftydyny. Utlenianie to zachodzi pod wpływem zmiany potencjału redoks w układzie, w wyniku wytrącenia się części jonów $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Potencjał układu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ wzrasta. W tym przypadku koniec miareczkowania określa pierwsza zmiana barwy roztworu.

Dimetylonaftydyna jest przykładem wskaźnika kompleksometrycznego z grupy wskaźników redoks.

Do metalowskaźników stosowanych często w kompleksometrii, oprócz czerni eriochromowej T, należą: fiolet pirokatechinowy, kwas salicylowy, mureksyd i kalces. Fiolet pirokatechinowy tworzy intensywnie zabarwione jony z wieloma kationami, np.: w środowisku kwasowym z Bi, w zasadowym z Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn i in. Dysocjuje on w roztworach wodnych na jony, zależnie od pH środowiska:



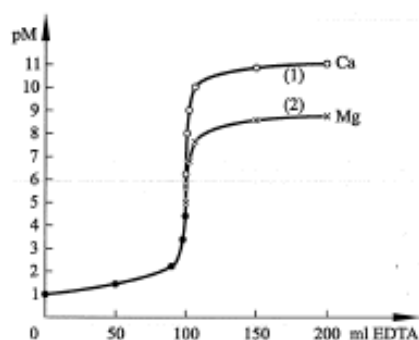
Mureksyd jest stosowany do oznaczania niklu, kobaltu, miedzi, wapnia. Barwa jonu również zależy od środowiska reakcji:



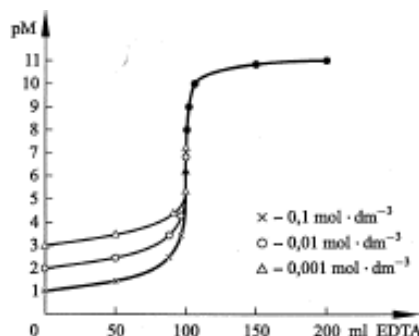
Kalces jest stosowany do oznaczania wapnia występującego obok magnezu (np. przy badaniu twardości wody), w środowisku silnie alkalicznym zmienia barwę roztworu miareczkowanego z czerwonej na czysto niebieską.

KRZYWE MIARECZKOWANIA KOMPLEKSOMETRYCZNEGO

Na rysunku jest przedstawiony przykład krzywej miareczkowania kompleksometrycznego magnezu i wapnia. Na osi y są odkładane wartości wykładników stężenia jonów metali pM ($\text{pM} = -\lg[\text{M}^{n+}]$), na osi x - dodawane objętości roztworu EDTA. W miarę przebiegu reakcji tworzenia kompleksu stężenie jonów metalu zmniejsza się (pM wzrasta) początkowo powoli, w pobliżu punktu równoważności skokowo, a po przekroczeniu PR zmiany są już niewielkie. Miareczkowanie jest tym dokładniejsze, im większy jest skok krzywej miareczkowania w pobliżu PR. Wielkość skoku krzywej miareczkowania zależy od trwałości tworzącego się kompleksu. Na wykresie skok krzywej miareczkowania dla kompleksu Mg z EDTA jest mniejszy, wynika to z mniejszej trwałości tworzącego się jonu kompleksowego (patrz tabela). Początkowy przebieg krzywych jest identyczny, ponieważ na tym odcinku położenie krzywej zależy tylko od początkowego stężenia jonów. Wielkość skoku krzywej miareczkowania zależy także od stężenia EDTA i badanych jonów. W przypadku różnicy stężeń reagentów różna jest pierwsza część krzywej, a w końcowej strefie miareczkowania krzywe się pokrywają. Rysunek obrazuje zmiany skoku krzywej miareczkowania w zależności od stężenia oznaczanych jonów wapnia.



Rys. Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego magnezu i wapnia



Rys. Krzywa miareczkowania roztworów Ca^{2+} o różnych stężeniach.

Im bardziej rozcieńczony roztwór, tym mniejszy skok krzywej miareczkowania, czyli mniejsza dokładność oznaczenia.

ODCZYNNIKI STOSOWANE W KOMPLEKSOMETRII

Mianowany roztwór EDTA

W badaniach analitycznych najczęściej stosuje się roztwory EDTA o stężeniach $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (stężenie roztworu zależy od stężenia badanych jonów). Przygotowuje się je z gotowych odważek lub sporządza się odważki z czystej, uwodnionej substancji. Wersenianu disodowego nie należy suszyć w suszarce, ponieważ jest on substancją nie zmieniającą składu. Pozbawiony wody krystalizacyjnej staje się substancją higroskopijną. Jeżeli niepewna jest wartość stężenia, to należy je określić przez substancję wzorcową.

Substancjami wzorcowymi w kompleksometrii są najczęściej roztwory przygotowane z metali i tlenków metali oraz z soli bezwodnych cz.d.a., które zawierają oznaczany jon i są odpowiednio przygotowane. Mogą to być takie substancje, jak: Mg, Cu, Zn, MgO, PbO, ZnO, MgSO_4 , CaCO_3 , PbCl_2 i in.

Roztwory buforowe

W reakcjach kompleksowania istotną rolę odgrywa uzyskanie i utrzymanie odpowiedniego pH roztworu. Podczas przebiegu reakcji wydzielają się jony wodorowe, obniżające wartość pH. Trwałość kompleksów zależy od wartości pH. Im mniej jest trwały jon, tym pH roztworu powinno być wyższe. Istnieje więc często konieczność buforowania środowiska reakcji przez dodanie odpowiedniego roztworu buforowego. Najprostsze roztwory buforowe są to mieszaniny słabych kwasów i ich soli z mocną zasadą, lub odwrotnie - słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem.

Tabela. Przykłady mieszanin buforowych

Bufor	pH	Skład	Zastosowanie
octanowy	5	50 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + 2 \text{ cm}^3$ lod. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} - 100 \text{ cm}^3$	Al^{3+}
amonowy	10	6,75 g $\text{NH}_4\text{Cl} + 57 \text{ cm}^3$ stęż. $\text{NH}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} - 100 \text{ cm}^3$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$

Wskaźniki

Wskaźniki kompleksometryczne stanowiące barwniki organiczne na ogół są nietrwałe w roztworach wodnych. Stosuje się je w postaci stałej, mieszając je ze stałym NaCl w stosunku 1 : 100 lub 1 : 200. Do nietrwałych wskaźników w roztworach wodnych należy czern eriochromowa T, mureksyd, kalces. Inne wskaźniki sporządza się w postaci roztworów wodnych o odpowiednim stężeniu.

PRZYKŁADY OZNACZEŃ KOMPLEKSOMETRYCZNYCH

Oznaczanie magnezu

Magnez oznacza się w środowisku amoniakalnym o pH = 10, wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Ponieważ kompleks Mg-EDTA nie należy do bardzo trwałych (patrz tabela), więc obecność innych kationów w roztworze przeszkadza w oznaczeniu.

Metale pierwszych trzech grup analitycznych tworzą kompleksy o większej trwałości. Jeżeli zawartość tych jonów nie jest zbyt duża, to maskuje się ich obecność przez dodanie czynników kompleksujących, takich jak: cyjanek potasu, trietanolamina, winian sodu i potasu i in. Związki te tworzą kompleksy z jonami żelaza, miedzi, cynku, glinu, manganu, kobaltu, niklu i inne trwalsze od kompleksu z magnezem. W przypadku dużej zawartości przeszkadzających składników należy je oddzielić od magnezu, np.: strąceniowo, ekstrakcyjnie. Najtrudniej oddzielić jony wapnia. W obecności wapnia oznaczenie przeprowadza się w dwóch próbkach. W jednej oznacza się (po zamaskowaniu innych składników) jon wapnia, a w drugiej – jony wapnia i magnezu łącznie. Z różnicy wyników tych badań oblicza się zawartość magnezu. Na tej metodzie opiera się min. metoda wersenianowa oznaczania twardości wody. Twardość wody jest to cecha charakterystyczna wód, określająca zawartość w niej soli wapnia i magnezu.

Przykład

Oznaczanie magnezu polega na miareczkowaniu próbki zawierającej 30-50 mg Mg^{2+} zubożonej roztworem NaOH, zadanej 2 cm^3 buforu amonowego i rozcieńczonej do objętości 100 cm^3 . Do tak przygotowanej próbki dodaje się szczyptę czerni eriochromowej T. Barwa roztworu staje się winnoczerwona. Titrantem jest EDTA o $c_m = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Miareczkowanie prowadzi się do niebieskiej barwy roztworu. Ponieważ zmiana barwy z czerwonej na niebieską przechodzi przez odcienie fiolelu (nie każdy dobrze rozróżnia te odcienie), to dla dokładnego określenia PR miareczkowania dobrze jest przygotować tzw. świadka miareczkowania. Jest to roztwór sporządzony ze składników roztworu miareczkowanego, poza badaną próbką.

Obliczenia

Wynik badania oblicza się ze wzoru:

$$m_{\text{Mg}} = V_{\text{EDTA}} \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot 24.32 \text{ mg}$$

Wyjaśnienia: iloczyn objętości EDTA i jego stężenia stanowi liczbę milimoli EDTA, która jest równa liczbie milimoli magnezu w miareczkowanej próbce (EDTA reaguje zawsze w stosunku równomolowym z jonami metali); 24.32 mg stanowi wartość liczbową milimola magnezu. Jeżeli próbka jest pobierana z kolby miarowej, to należy tę wartość pomnożyć przez wielokrotność objętości pipety i kolby miarowej (współmierność).

Oznaczenie magnezu w obecności wapnia

Przygotowuje się dwie próbki badanego roztworu. Do jednej o pH wynoszącym około 4 (wobec papierka uniwersalnego), rozcieńczonej do około 100 cm³, dodaje się 5 cm³ buforu amonowego i szczyptę czerni eriochromowej T. Roztwór ogrzewa się do temperatury 60°C i miareczkuje roztworem EDTA do zmiany barwy na niebieską. W ten sposób oznacza się mieszaninę wapnia i magnezu.

W drugiej próbce miareczkuje się sam jon wapnia. Do próbki rozcieńczonej do objętości około 100 cm³ dodaje się 5 cm³ NaOH o $c_m = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i szczyptę kalcesu. Miareczkuje się natychmiast roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwonej na niebieską.

W obecności jonów przeszkadzających dodaje się do obydwu próbek czynniki maskujące (szczyptę KCN lub 1 cm³ Na₂S o $c_p = 2\text{-}5\%$, kilka kropel roztworu NH₂OH · HCl).

Obliczenia

Wynik oblicza się ze wzoru:

$$m_{\text{Mg}} = (V_1 - V_2) \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot 24,32 \text{ mg}$$

w którym:

V_1 - objętość EDTA zużyta do zmiareczkowania jonów wapnia i magnezu,

V_2 - objętość EDTA zużyta do zmiareczkowania jonów wapnia,

$(V_1 - V_2)$ - objętość EDTA odpowiadająca miareczkowanej zawartości magnezu.

Oznaczanie żelaza i glinu w jednej próbce

Możliwość oznaczania tym samym kompleksonem dwóch różnych jonów wynika z różnicy trwałości kompleksów Fe-EDTA i Al-EDTA. Kompleks żelaza należy do najbardziej trwałych i może powstawać już przy pH wynoszącym od 1 do 3. W tych warunkach glin nie tworzy połączenia z EDTA. Po wyczerpaniu jonów żelaza zwiększa się wartość pH do 5 i oznacza się wtedy glin. W pierwszym etapie badania oznacza się żelazo w roztworze o pH około 2, wobec roztworu kwasu salicylowego jako wskaźnika. Roztwór ogrzewa się do temperatury 40°C i miareczkuje roztworem EDTA do zmiany barwy z fioletowej na żółtą. Po związaniu jonów żelaza w kompleks Fe-EDTA dodaje się do roztworu określony nadmiar EDTA w stosunku do przewidywanej zawartości glinu, ogrzewa roztwór do wrzenia, dodaje 10 cm³ roztworu buforu octanowego, ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 3 minuty, oziębia i dodaje mieszaniny wskaźników (patrz punkt Wskaźniki). Miareczkuje się roztworem ZnCl₂ do zmiany barwy z żółtej na lekko różową, przechodzącą po kilku minutach w intensywnie fioletowoczerwoną.

Obliczenia

Zawartość żelaza i glinu w próbce oblicza się ze wzorów:

$$m_{\text{Fe}} = V_1 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot 55,85 \text{ mg}$$

$$m_{\text{Al}} = (V_2 \cdot c_{\text{EDTA}} - V_3 \cdot c_{\text{ZnCl}_2}) \cdot 26,98 \text{ mg}$$

w których:

V_1 - objętość EDTA zużyta na zmiareczkowanie żelaza,

$V_1 \cdot c_{\text{EDTA}}$ - liczba milimoli EDTA odpowiadająca liczbie milimoli żelaza,

55,85 - masa molowa Fe, $\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$,

V_2 - objętość nadmiaru EDTA,

$V_2 \cdot c_{\text{EDTA}}$ - liczba milimoli EDTA dodanego w nadmiarze,

V_3 - objętość zużytego ZnCl₂,

$V_3 \cdot c_{\text{ZnCl}_2}$ - liczba milimoli ZnCl₂ odpowiadająca liczbie milimoli nadmiaru EDTA,

$(V_2 \cdot c_{\text{EDTA}} - V_3 \cdot c_{\text{ZnCl}_2})$ - liczba milimoli EDTA równoważąca liczbę milimoli glinu w próbce odpowiadającą liczbie milimoli glinu w próbce,

26,98 - masa molowa Al, $\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$.

PRZYKŁADY OBLICZEŃ

Zadanie 1

Oznaczono zawartość miedzi i cynku w stopie metodą kompleksometryczną. Odważono 0,4876 g stopu i przeprowadzono do roztworu w kolbie o pojemności 250 cm^3 . Pobrano do miareczkowania próbki o objętości 50 cm^3 każda. W pierwszej próbce oznaczano łączną zawartość Cu i Zn, miareczkując roztworem EDTA o $c_m = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zużyto (średnio) $V_1 = 48,75 \text{ cm}^3$ roztworu EDTA. Po zamaskowaniu jonów miedzi w drugiej próbce oznaczano zawartość cynku, miareczkując tym samym roztworem EDTA. Zużyto średnio $V_2 = 31,50 \text{ cm}^3$ roztworu EDTA. Oblicz procentową zawartość miedzi i cynku w stopie.

Obliczenia

$$m_{\text{Cu}} = V_1 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot 63,54 \cdot 5 = 48,75 \text{ cm}^3 \cdot 0,01 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^3 \cdot 63,54 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot 5 = 154,89 \text{ mg}$$

$$m_{\text{Zn}} = V_2 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot 65,37 \cdot 5 = 31,50 \text{ cm}^3 \cdot 0,01 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^3 \cdot 65,37 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot 5 = 102,95 \text{ mg}$$

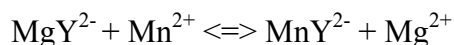
$$\% \text{Cu} = \frac{154,89}{487,6} \cdot 100\% = 31,77\%$$

$$\% \text{Zn} = \frac{102,95}{487,6} \cdot 100\% = 21,11\%$$

Odp. W stopie znajduje się 31,77% miedzi oraz 21,11% cynku.

Zadanie 2

Do roztworu zawierającego jony glinu i manganu(II) dodano roztwór trietanolaminy w celu zamaskowania jonów glinu, a następnie po uzyskaniu właściwego pH roztworu dodano nadmiar kompleksonianu magnezu. Zaszła następująca reakcja:



Następnie miareczkowano wyparte jony magnezu roztworem EDTA o $c_m = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wobec czerni eriochromowej T. Zużyto $31,00 \text{ cm}^3$ roztworu EDTA. Oblicz zawartość manganu(II) w miareczkowanej próbce.

Obliczenia

$$m_{\text{Mn}} = V_{\text{EDTA}} \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot 54,94 = 31,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,02 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 54,94 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} = 34,06 \text{ mg}$$

Odp. W miareczkowanej próbce znajduje się 34,06 mg jonów manganu(II).

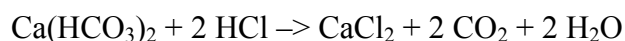
Wyjaśnienia: oznaczenie to jest przykładem tzw. **miareczkowania podstawieniowego**.

Polega ono na miareczkowaniu kationu magnezu wypartego z kompleksu Mg-EDTA przez kation manganu tworzący trwalszy kompleks Mn-EDTA.. Liczba milimoli wypartego jonu magnezowego jest równa liczbie milimoli manganu, które weszły do kompleksu na jego miejsce.

Ćwiczenie: Określenie twardości wody metodą kompleksometryczną.

1. Oznaczenie twardości węglanowej.

Twardość węglanową określa się poprzez miareczkowanie próbki wody kwasem solnym wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.



Wykonanie oznaczenia:

Do kolby stożkowej odmierzyć 100 ml badanej wody, dodać 2-3 krople 0,1% oranżu metylowego i miareczkować 0,2 mol/dm³ roztworem HCl do pierwszej zmiany barwy. Liczba mililitrów 0,2 M HCl zużytego na miareczkowanie 100 ml wody, pomnożona przez 5,6, daje twardość węglanową wyrażoną w [°n].

$$X = V \cdot 5,6$$

X – twardość węglanowa [°n]

V – objętość [0,2 M] roztworu HCl zużytego na miareczkowanie
(Oczywiście inne stężenie HCl należy przeliczyć do tego wzoru)

2. Oznaczenie twardości całkowitej

Oznaczenie twardości całkowitej polega na oznaczeniu sumy jonów wapnia i magnezu za pomocą kompleksonu III (EDTA).

Wykonanie oznaczenia:

Do kolby stożkowej odmierzyć 50 ml badanej próbki wody, zakwasić lekko 2 M roztworem HCl (do pH=3) i ogrzać do wrzenia. Po ostudzeniu roztwór zalkalizować lekko 2 M amoniakiem (do pH=9).

W przypadku obecności osadu roztwór przesączyć przez sączek i przemyć wodą. Dodać 1 ml buforu (pH=10) i 0,3 ml czerni eriochromowej T (wskaźnik metalochromowy reagujący na obecność w wodzie pewnych jonów metali zdolnych do tworzenia kompleksu).

Próbkę badanej wody miareczkować 0,01 M roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu z fioletowego na niebieski.

Twardość wyrażoną w [°n] oblicza się ze wzoru:

$$X = V \cdot M \cdot 112,16$$

X – twardość całkowita wody [°n]

V – objętość roztworu EDTA zużytego na miareczkowanie

M – stężenie molowe roztworu EDTA.