



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



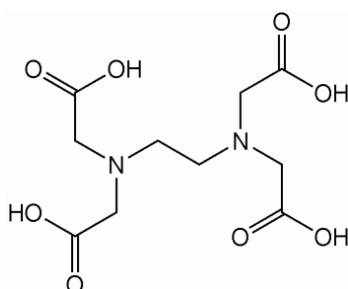
UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt PO KL Warto poczuć chemię
– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Kompleksometria

Kompleksometria obejmuje grupę metod analizy miareczkowej polegających na tworzeniu rozpuszczalnych i trwałych (słabo zdysocjowanych) kompleksów. Kompleksy (zwane też związkami koordynacyjnymi) są złożone z atomu centralnego otoczonego przez molekuly (ligandy) związane z nim wiązaniami koordynacyjnymi. W zależności od rodzaju tworzącego się kompleksu, w kompleksometrii wyróżnia się miareczkowanie **niechelatometryczne** i **chelatometryczne**. W praktyce analitycznej największe zastosowanie znalazło miareczkowanie chelatometryczne, a w szczególności kompleksonometryczne. Najczęściej stosowanym reagentem w analizach kompleksonometrycznych jest **EDTA** – kwas etylenodiaminoczteroowy (EthyleneDiamineTetraAcetic acid).



EDTA jest ligandem chelatowym. Sam kwas EDTA jest niemal nierozpuszczalny w wodzie. Z tego powodu w praktyce stosuje się jego sól dwusodową $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (komplekson III, wersenian sodu). Titrantem jest zazwyczaj bardzo rozcieńczony roztwór EDTA, najczęściej 0.01 M. Komplekson III reaguje prawie ze wszystkimi jonami metali, tworząc rozpuszczalne w wodzie kompleksy chelatowe (stosunek Me:EDTA w tych kompleksach wynosi 1:1, niezależnie od wartościowości jonu metalu).

W kompleksometrii prowadzi się oznaczenia bezpośrednie kationów (proste), pośrednie kationów (odwrotne), kationów przez podstawienie oraz pośrednie anionów.

Miareczkowanie bezpośrednie kationów (do oznaczania Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+}) - oznaczenie polega na wprowadzeniu do badanego



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

roztworu odpowiednich środków maskujących, ustaleniu optymalnego pH, a następnie miareczkowaniu roztworem kompleksonu III.

Miareczkowanie pośrednie kationów (do oznaczania Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) – jest stosowane wtedy, gdy oznaczane jony metalu powoli tworzą kompleksy z EDTA lub mogą wytrącać się przy pH wymaganym dla miareczkowania bezpośredniego oraz gdy nie można dobrać odpowiedniego wskaźnika dla miareczkowania bezpośredniego. Do badanego układu wprowadza się nadmiar mianowanego roztworu kompleksonu III, a następnie niezwiązany EDTA odmiareczkuje się mianowanym roztworem odpowiedniego metalu, najczęściej cynku lub magnezu.

Miareczkowanie kationów przez podstawienie – jest stosowane, gdy nie można dobrać odpowiedniego wskaźnika do miareczkowania bezpośredniego. Do badanego roztworu dodaje się roztworu kompleksonianu magnezu. Ponieważ trwałość kompleksu Mg-EDTA jest mniejsza, niż trwałość kompleksu jon oznaczany-EDTA, to jony oznaczane wypierają jony magnezu z kompleksu. Te ostatnie, uwolnione w ilości równoważnej jonom oznaczanym, odmiareczkuje się mianowanym roztworem kompleksonu III.

Pośrednie oznaczanie anionów (do oznaczania SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, CN^-) – polega na wytrąceniu anionu za pomocą odpowiedniego kationu, którego nadmiar odmiareczkuje się w przesączu mianowanym roztworem kompleksonu III. Można też oznaczany anion wytrącić, odsączyć, przemyć, a następnie rozpuścić osad i odmiareczkować kompleksonem III równoważną mu ilość kationu.

Stała trwałości kompleksu (β) – jest miarą trwałości danego kompleksu.

$$\beta = \frac{[MeL_n]}{[Me] \cdot [L]^n}$$

Ponieważ obok głównej reakcji kompleksowania przebiega cały szereg reakcji ubocznych (obecność innych jonów), dlatego w praktyce rzeczywiste stężenia, zarówno jonu centralnego jak i ligandu są zwykle niższe niż teoretyczne i ich oszacowanie jest praktycznie niemożliwe. W takich przypadkach stosowane są tzw. **warunkowe stałe trwałości kompleksu**.



Projekt PO KL Warto poczuć chemię
– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Wyrażenie na stałą trwałości przybiera wtedy następującą postać:

$$\beta_{MeL_n} = \frac{[MeL_n]}{[Me'] \cdot [L]^n}$$

gdzie: $[Me']$ – stężenie jonu metalu obecnego w roztworze we wszystkich postaciach z wyjątkiem kompleksu $[MeL_n]$

$[L']$ – stężenie ligandu we wszystkich postaciach, z wyjątkiem kompleksu $[MeL_n]$

Rozróżnia się **stałe stopniowe** opisujące równowagę dynamiczną przyłączenia kolejnego ligandu oraz **stałe całkowite (skumulowane)** dla reakcji sumarycznych:



Stopniowa stała trwałości: $k_1 = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]}$

Całkowita stała trwałości: $\beta_1 = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} = k_1$



Stopniowa stała trwałości: $k_2 = \frac{[MeL_2]}{[MeL] \cdot [L]}$

Całkowita stała trwałości: $\beta_2 = \frac{[MeL_2]}{[Me] \cdot [L]^2} = k_1 \cdot k_2$



Stopniowa stała trwałości: $k_n = \frac{[MeL_n]}{[MeL_{n-1}] \cdot [L]}$

Całkowita stała trwałości: $\beta_n = \frac{[MeL_n]}{[Me] \cdot [L]^n} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$

Zadania

1. Próbkę skały o masie 1,0000 g zawierającej węglan wapnia i węglan magnezu, rozpuszczono w kwasie solnym i powstały r-r rozcieńczono do objętości 1 dm³. Z uzyskanego r-ru pobrano 20 cm³ które, po zalkalizowaniu, miareczkowano wobec mureksydu za pomocą 0,008M r-ru EDTA do zmiany barwy, co nastąpiło po wprowadzeniu 10 cm³ titranta. Drugą próbkę, również o objętości 20 cm³, miareczkowano w środowisku buforu amonowego wobec czerni eriochromowej T za pomocą tego samego r-ru EDTA – zmiana barwy nastąpiła po wprowadzeniu 15 cm³ titranta. Podaj procentową zawartość obu węglanów w badanej próbce skały.
2. Rozpuszczono w niewielkiej ilości wody 5,0210 g KAl(SO₄)₂, r-r przeniesiono ilościowo do kolby miarowej na 1000 cm³ i rozcieńczono wodą do kreski. Pobrano 50 cm³ próbki,



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

ustalono odpowiednie pH i dodano 50 cm³ r-ru EDTA o stęż. 0,0411M. Nadmiar kompleksonu odmiareczkowano używając 23 cm³ roztworu ZnSO₄ o nieznanym stężeniu – oblicz jego stężenie.

- Skumulowana stała trwałości kompleksu ML₂ wynosi 200000. Ile wynosi stopniowa stała trwałości kompleksu ML, jeśli stopniowa stała trwałości kompleksu ML₂ wynosi 1000.
- Jakie będzie stężenie wolnych jonów Fe³⁺ w roztworze otrzymanym poprzez zmieszanie po 100 cm³ 0,01-molowych roztworów Fe³⁺ i EDTA. ($p\beta_{Fe[EDTA]} = -25,1$)
- Otrzymany do analizy roztwór rozcieńczono wodą do objętości 100 cm³. 10 cm³ r-ru przeniesiono do kolby stożkowej i dodano wody destylowanej i wskaźnika. Po ogrzaniu miareczkowano r-rem EDTA (0,02M) do zmiany barwy z fioletowej na żółtą, używając 20 cm³ EDTA. Następnie dodano nadmiar EDTA (40 cm³), próbkę rozcieńczono do 150 cm³ i odmiareczkowano nadmiar wersenianu za pomocą ZnSO₄ używając go 10 cm³. W próbce znajdowało się 224 mg Fe i 70 mg Al. Ile mg cynku zostało zużyte?
- Próbkę zawierającą Pb i Mg rozpuszczono i rozcieńczono do objętości 100 cm³. Pobrano 10 cm³ tego roztworu i dodano 25 cm³ 0,1028 mol/dm³ roztworu EDTA. Nadmiar EDTA odmiareczkowano używając 4,9 cm³ roztworu MgSO₄ o stężeniu 0,02 mol/dm³. Następnie do próbki dodano dietylodikarbanianu sodu w celu wytrącenia ołowiu. Wydzielone w ten sposób EDTA ponownie odmiareczkowano roztworem MgSO₄ o tym samym stężeniu, używając 6,2 cm³. Podaj zawartość jonów ołowiu i magnezu w próbce.
- W celu oznaczenia zawartości sodu i potasu w wodzie mineralnej, z 10 cm³ badanej próbki strącono jony Na⁺ i K⁺ w formie octanu uranylowo-cynkowo-sodowego i uranylowo-cynkowo-potasowego (NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉ i KZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉). Osad rozpuszczono w wodzie destylowanej, zalkalizowano i oznaczono zawartość uwolnionych jonów cynku poprzez miareczkowanie 0,01 M roztworem EDTA wobec czerni eriochromowej T, używając 12,8 cm³ titranta. Kolejne 10 cm³ badanej próbki wody potraktowano nadmiarem heksanitrokobaltanu(III) sodu, a wytrąconą sól potasową (K₂Na[Co(NO₂)₆]) odsączono i rozłożyło kwasem azotowym(V). Obecne w otrzymanym roztworze jony kobaltu oznaczano, miareczkując roztwór za pomocą EDTA (c = 0,01 M) wobec fioletu pirokatechinowego, używając 2,3 cm³ kompleksonu. Podaj stężenie molowe jonów sodu i potasu w próbce.
- Ile wynosi stężenie jonów Ag⁺ w 0,01-molowym r-rze [Ag(NH₃)₂]⁺? Stała trwałości [Ag(NH₃)₂]⁺ wynosi 1,6·10⁷.
- 50 ml roztworu jonów Ca²⁺ o stęż. 0,01M miareczkowano w środowisku alkalicznym wobec mureksydu roztworem EDTA o stęż. 0,01M. Obliczyć pCa po wprowadzeniu 20 ml, 50 ml oraz 80 ml titranta.
- W celu oznaczenia zawartości dwutlenku węgla i jonów węglanowych obecnych w próbce wody mineralnej, do 200 cm³ cieczy dodano nadmiar roztworu wodorotlenku baru. Wytrącony osad odsączono, przemyto wodą i rozpuszczono w rozcieńczonym kwasie solnym. Oznaczenie zawartości jonów baru przeprowadzono kompleksometrycznie, miareczkując roztwór za pomocą EDTA wobec mureksydu. Aby zmiana barwy w punkcie końcowym miareczkowania była wyraźna, do roztworu wprowadzono 10 cm³ 0,01 M MgCl₂. Do związania obecnych w roztworze jonów (Mg²⁺ i Ba²⁺) zużyto 20 cm³ EDTA o stężeniu 0,021 M. Oblicz zawartość węglanów i rozpuszczonego CO₂ w badanej próbce wody – wynik wyraż w mg CO₂ w 1 dm³.
- Próbkę stopu o masie 1g zawierającego, między innymi, glin i żelazo rozpuszczono (żelazo było obecne w roztworze w formie jonów Fe³⁺) i uzupełniono wodą do objętości 1 dm³. Z roztworu pobrano 25 cm³ które, po ustaleniu pH, miareczkowano wobec kwasu salicylowego używając 20 cm³ roztworu EDTA o stęż. 0,01M. Następnie dodano nadmiar (50cm³) tego samego roztworu kompleksonu, buforu redoks oraz



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt PO KL Warto poczuć chemię

– zwiększenie liczby absolwentów kierunku chemia na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu

dimetylnaftydyny, a następnie wprowadzano mianowany roztwór ZnSO_4 ($c=0,01\text{M}$). Zmiana barwy nastąpiła po dodaniu 5cm^3 titranta. Oblicz % zawartość Al i Fe w próbce, zakładając, że inne jony obecne w roztworze nie przeszkadzały w oznaczeniu.