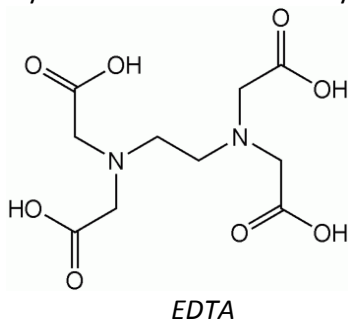


## 14. Kompleksometryczne oznaczanie wapnia i magnezu obok siebie

Kompleksometria to metoda stosująca tworzenie się barwnych kompleksów dla wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania. Kompleksy (zwane też związkami koordynacyjnymi) są złożone z atomu centralnego otoczonego przez molekuły (ligandy) związane z nim wiązaniami koordynacyjnymi.

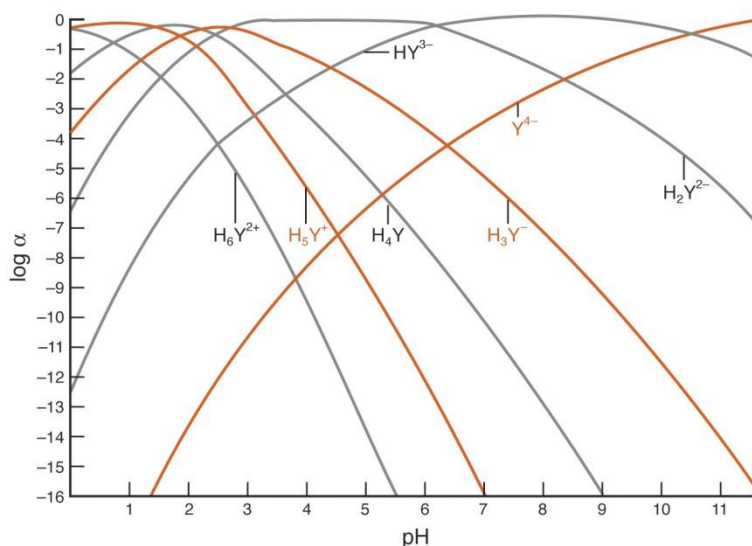
Najczęściej stosowanym reagentem w analizach kompleksometrycznych jest EDTA – kwas etylenodiaminoczteroocowy (Ethylene Diamine Tetra Acetic acid).



EDTA jest ligandem chelatowym. ("Chelat" pochodzi z łacińskiego *chela*=szczypce (jak u kraba). "Ligand" to z łacińskiego *ligare*=łączyć, wiązać).

Stosuje się też inne, podobne czynniki chelatujące (EGTA, CDTA i in.). Sam kwas EDTA jest niemal nierozpuszczalny w wodzie. Z tego powodu w praktyce stosuje się jego sól dwusodową  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Titrantem jest zazwyczaj bardzo rozcieńczony roztwór EDTA, najczęściej 0.01 M. EDTA posiada cztery grupy karboksylowe i dwa zasadowe azoty w cząsteczce, zatem dysocjuje stopniowo i w dość skomplikowany sposób.

Stabilne kompleksy z metalami tworzy całkowicie zdysocjowana (zdeprotonowana) postać kwasu  $\text{Y}^{4-}$ , która dominuje dopiero w wysokich pH:



Rozkład produktów dysocjacji EDTA dla różnych wartości pH

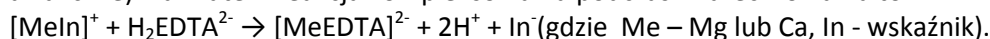
Energia wiązania  $\text{H}^+$  przez EDTA jest znacznie niższa niż metali i podczas kompleksowania zachodzi deprotonacja (w reakcji wymiany). Tak więc jony  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  utworzone podczas rozpuszczania i dysocjacji soli sodowej EDTA reagują z kationami w następujący sposób:



Jest więc jasne, że podwyższenie pH przesunęwa równowagi tych reakcji w prawo, w kierunku tworzenia kompleksów.

W analizie metali detekcja punktu końcowego opiera się na substancjach zmieniających barwę podczas ich połączenia z oznaczanymi metalami. Przykładem takiego wskaźnika jest *czerń eriochromowa T*, stosowana w zakresie pH od 7 do 11. Jest wtedy niebieska w stanie wolnym i czerwono-pomarańczowa gdy związana w kompleks z Ca lub Mg. Innymi przykładami takich wskaźników są *fiolet pirokatechinowy* oraz *mureksyd*. Stała tworzenia kompleksu metal:wskaźnik powinna być niska, tak aby titrant go bez trudu wymienił.

Przy  $\text{pH}=10$  miareczkowanie za pomocą EDTA pozwala oznaczyć zarówno wapń jak i magnez, wskaźnikiem jest *czerń eriochromowa T*. Jeżeli próbka zawiera także inne jony metali, trzeba niekiedy wpierw je usunąć lub zamaskować, ponieważ EDTA reaguje chętnie z niemal wszystkimi jonami metali (wyjątkiem są metale alkaliczne). Tak zatem reakcja kompleksowania podczas miareczkowania to:



Dodawanie EDTA powoduje stopniowe wypieranie wskaźnika z kompleksów z metalami, bowiem EDTA jest silniejszym ligandem. Na koniec widzimy tylko niebieski kolor niezwiązanego wskaźnika. Zmiana barwy jest jednak stopniowa, zatem miareczkowanie powinno się prowadzić wobec przemiareczkowanej próbki jako odnośnika (tzw. „świadek”).

Inny wskaźnik, *mureksyd*, tworzy czerwone kompleksy z wapniem przy pH=12 lub wyższym. W tych warunkach magnez strąca się jako  $Mg(OH)_2$ . Dlatego do oznaczenia zarówno Ca jak Mg potrzeba dwóch oznaczeń: jednego przy pH=10 i wobec *czerni eriochromowej T* (otrzymamy sumę moli obu metali) i drugiego, przy pH=12 i wobec *mureksydu* (oznaczamy sam wapń).

Powtórzmy, bo to ważne: zmiana barwy jest stopniowa, miareczkowanie prowadzimy do całkowitej zmiany barwy, stosując przemiareczkowaną próbkę jako wzorzec (jest to tzw. „świadek”).

Oznaczanie Mg i Ca jest ważne w wielu dziedzinach. Przykładami są:

1. Analiza wody (pitnej, technologicznej itp.). Woda taka zawiera zawsze rozpuszczone minerały, zwłaszcza dobrze rozpuszczalne wodorowęglany Mg i Ca. Ponieważ w powietrzu zawarty jest  $CO_2$ , podczas deszczu na powierzchni wapieni zachodzi reakcja  $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2HCO_3^{2-}$ . Jest ona odwracalna podczas gotowania wody, wytrąca się wtedy tzw. „kamień kotłowy”. Ponadto jony metali zawarte w wodzie reagują z mydłami zwiększając ich zużycie. Dlatego zawartość soli Mg i Ca jest ważnym parametrem jakości wody, znanym jako „twardość wody”. Znajdź w podręczniku, jak oblicza się tę wielkość.
2. Analiza minerałów – zawartość magnezu w wapieniu (dolomicie) określa jego przydatność technologiczną. Jony innych metali mogą zakłócić analizę – trzeba czasem je zamaskować za pomocą ligandów tworzących z nimi bezbarwne kompleksy, lecz niereagujących z Mg czy Ca ( $CN^-$ ,  $F^-$  etc.). Poszukaj w podręcznikach informacji na temat maskowania.

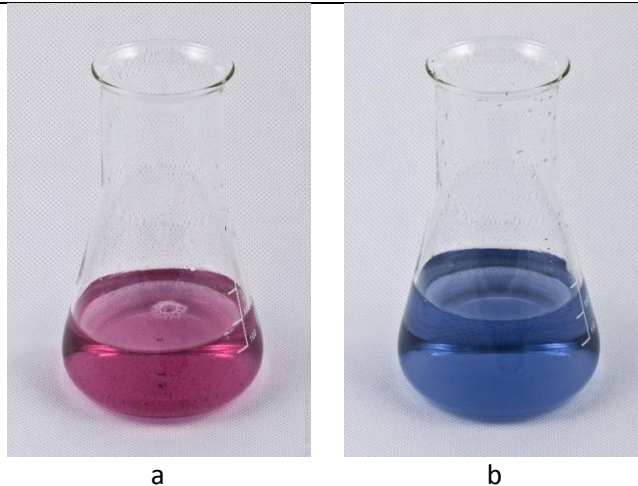
**Procedura (Próbką może być roztwór soli wapnia i magnezu, wydawany w kolbie miarowej á 200 mL, albo próbka minerału, albo woda z cieków lub zbiorników naturalnych):**

- Jeśli próbką jest roztwór soli Ca i Mg, uzupełnij próbkę wodą do kreski, wymieszaj starannie zawartość kolby. Jeżeli jest to minerał – rozpuść go (skonsultuj prowadzącym jak to zrobić), roztwór przenieś ilościowo do kolby á 200 mL, uzupełnij wodą do kreski i wymieszaj starannie zawartość.
- Jeśli próbką jest woda z cieków lub zbiorników naturalnych, do każdego miareczkowania z osobna (punkty 2 i 3 poniżej) odmierz dokładnie 100 lub 200 mL. Objętość zależy od stopnia zmineralizowania wody – starajmy się, żeby objętość EDTA podczas miareczkowania nie była zbyt mała (powinna być > 10 mL).

Pierwsze miareczkowanie jest zawsze dla wzorca („świadka”). Przemiareczkuj próbkę, dodając 2-3 mL titranta w nadmiarze. Następne oznaczenia prowadź aż barwa będzie identyczna z tym wzorcem.

**Oznaczanie sumy liczb moli wapnia i magnezu:**

1. **(Nie dotyczy próbek z cieków lub zbiorników naturalnych)** Odmierz pipetą porcję roztworu do kolby Erlenmeyera. Rozcieńcz wodą do ok. 100 mL.
2. Dodaj 15-20 mL buforu amonowego o pH=10 oraz szczyptę *czerni eriochromowej T* (nie za dużo!).
3. Miareczkuj za pomocą EDTA aż do całkowitej zmiany barwy na niebieską.
4. Wykonaj punkty 1-3 przynajmniej trzykrotnie.



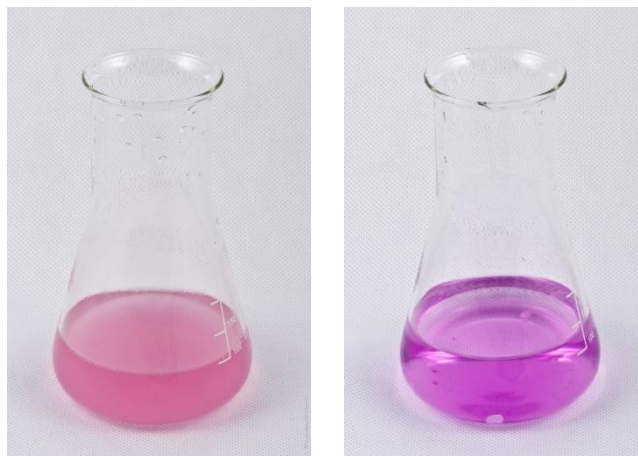
a

b

Oznaczenie sumy wapnia i magnezu wobec czerni eriochromowej T: a) roztwór przed miareczkowaniem, b) roztwór zmiareczkowany. Fot. dr W. Wrzeszcz.

#### Oznaczenie wapnia:

5. Odmierz pipetą porcję roztworu do kolby Erlenmeyera. Rozcieńcz wodą do ok. 100 mL.
6. Dodaj 2-3 granulki stałego NaOH oraz szczyptę *mureksydu*. Uwaga: analiza wychodzi lepiej, jeśli wskaźnika jest mało!
7. Miareczkuj za pomocą EDTA aż do całkowitej zmiany barwy na fioletową.
8. Wykonaj punkty 5-7 przynajmniej trzykrotnie.



Oznaczenie wapnia wobec mureksydu: a) roztwór przed miareczkowaniem, b) roztwór zmiareczkowany. Fot. dr W. Wrzeszcz.

#### Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać następujące elementy:

- imię i nazwisko osoby przeprowadzającej analizę,
- datę analizy,
- reakcje,
- wszystkie otrzymane wyniki miareczkowań,
- obliczone masy jonów Ca i Mg w pierwotnej próbce:

$$m_{\text{Mg}} = (V_{2,\text{EDTA}} - V_{1,\text{EDTA}}) c_{\text{EDTA}} M_{\text{Mg}} W$$

$$m_{\text{Ca}} = V_{1,\text{EDTA}} c_{\text{EDTA}} M_{\text{Ca}} W \text{ gdzie } W \text{ to współmierność kolby z pipetą,}$$

- ewentualny komentarz.

#### Źródła:

Internet: Wikipedia i <http://www.titrations.info/complexometric-titration>; podręczniki

## Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:		
Temat: <b>Kompleksonometryczne oznaczanie wapnia i magnezu obok siebie</b>				
Objętość użytej kolby miarowej [cm <sup>3</sup> ]				
Pojemność użytej pipety miarowej [cm <sup>3</sup> ]				
Współmierność kolby z pipetą:				
Miano użytego roztworu EDTA [M]:				
M <sub>Ca</sub> [g/mol]		M <sub>Mg</sub> [g/mol]		
<b>Oznaczenie wapnia</b>				
1.	Wskaźnik:			
	Reakcje:			
	Wzór na obliczenie zawartości Ca <sup>2+</sup>			
Lp.	V <sub>1,EDTA</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Uwagi	Średnia V <sub>1,EDTA</sub> [cm <sup>3</sup> ]	m <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> [g]
1.				
2.				
3.				
4.				
<b>Oznaczenie magnezu</b>				
2.	Wskaźnik:			
	Reakcje:			
	Wzór na obliczenie zawartości Mg <sup>2+</sup>			
Lp.	V <sub>2,EDTA</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Uwagi	Średnia V <sub>2,EDTA</sub> [cm <sup>3</sup> ]	m <sub>Mg<sup>2+</sup></sub> [g]
1.				
2.				
3.				
4.				
Uwagi:				