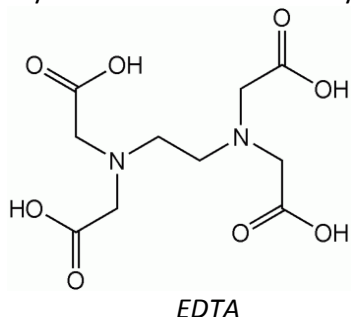


14. Kompleksonometryczne oznaczanie wapnia i magnezu obok siebie

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 molekuly (ligandy) związane z nim wiązaniami koordynacyjnymi.

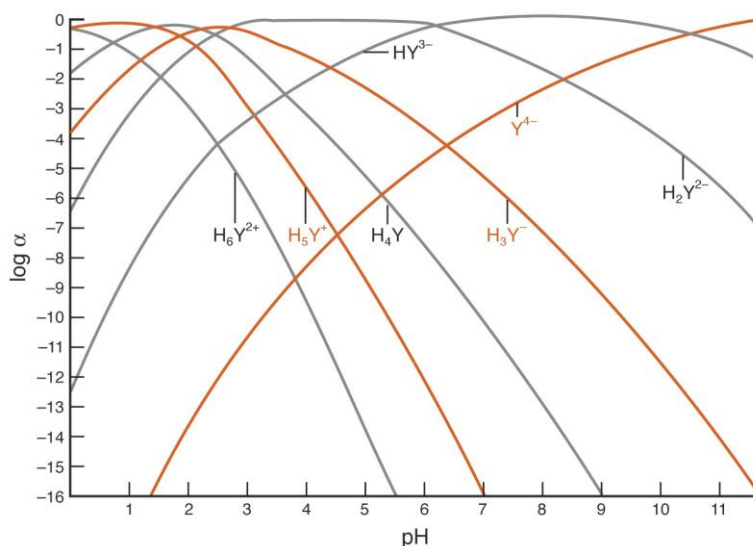
Najczęściej stosowanym reagentem w analizach kompleksonometrycznych jest EDTA – kwas etylenodiaminoczwerooctowy (EthyleneDiamineTetraAcetic acid).



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

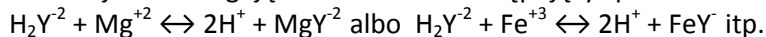
Stosuje się też inne, podobne czynniki chelatujące (EGTA, CDTA i in.). Sam kwas EDTA jest niemal nierozpuszczalny w wodzie. Z tego powodu w praktyce stosuje się jego sól dwusodową Na_2EDTA . Titrantem jest zazwyczaj bardzo rozcieńczony roztwór EDTA, najczęściej 0.01 M. EDTA posiada cztery grupy karboksylowe i dwa zasadowe azoty w cząsteczce, zatem dysocjuje stopniowo w skomplikowany sposób.

Natomiast stabilne kompleksy z metalami tworzy całkowicie zdysocjowana (zdeprotonowana) postać kwasu, która dominuje dopiero w wysokich pH:



Rozkład produktów dysocjacji EDTA dla różnych wartości pH

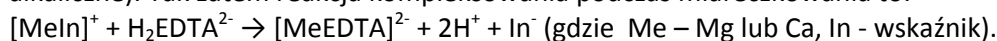
Energia wiązania H^+ przez EDTA jest znacznie niższa niż metali i podczas kompleksowania zachodzi deprotonacja (w reakcji wymiany). Tak więc jony H_2Y^{2-} utworzone podczas rozpuszczania i dysocjacji soli sodowej EDTA reagują z kationami w następujący sposób:



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 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).

Ważne: zmiana barwy jest stopniowa, miareczkowanie prowadzimy do całkowitej zmiany barwy, stosując przemiareczkowaną próbkę jako wzorzec.

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

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.

1. Odważ około 0.2 g minerału, rozpuść w ok. 3 mL 2M kwasu octowego, przenieś (ilościowo!) do kolby miarowej i rozcieńcz wodą do kreski. Wymieszaj starannie. Jeżeli analizujesz wodę (rzeczną, mineralną itp.) – po prostu odmierz cylindrem miarowym 100 mL wody do kolby Erlenmeyera i pomiń punkt 2.
2. Odmierz pipetą porcję roztworu do kolby Erlenmeyera. Rozcieńcz wodą do ok. 100 mL.
3. Dodaj 15-20 mL buforu amonowego o pH=10 oraz szczyptę *czerni eriochromowej T*.
4. Miareczkuj za pomocą EDTA aż do całkowitej zmiany barwy na niebieską.
5. Oblicz liczbę sumy moli Ca i Mg (n_{Ca+Mg}).
6. Wykonaj punkty 2-5 przynajmniej dwukrotnie.
7. Odmierz pipetą porcję roztworu do kolby Erlenmeyera. Rozcieńcz wodą do ok. 100 mL.
8. Dodaj 2-3 granulki stałego NaOH oraz szczyptę *mureksydu*. Uwaga: analiza wychodzi lepiej jeśli wskaźnika jest mało!
9. Miareczkuj za pomocą EDTA aż do całkowitej zmiany barwy na fioletową.
10. Oblicz liczbę moli Ca (n_{Ca}).
11. Wykonaj punkty 7-10 przynajmniej dwukrotnie.

Sprawozdanie

Zapisz wszystkie otrzymane wyniki.

Oblicz średnią liczbę sumy moli Ca i Mg n_{Ca+Mg} (punkty 2- 6).

Oblicz średnią liczbę moli Ca n_{Ca} (punkty 7-11).

Oblicz średnią liczbę moli Mg $n_{Mg} = n_{Ca+Mg} - n_{Ca}$.

Oblicz masy Ca i Mg w pierwotnej próbce, jak też ich stosunek molowy (Mg:Ca). W przypadku analizy wody – przelicz dane na mg Ca i Mg w dm^3 .

Źródła:

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