

## ĆWICZENIE 8

### KOMPLEKSOMETRIA

*Związki kompleksowe (koordynacyjne, zespolone)* to pochodne związków prostych, w których do jednego lub kilku atomów (jonów) dysponujących wolnymi obszarami orbitalnymi przyłączyły się jony (cząsteczki) drugiego związku chemicznego posiadające wolne pary elektronowe. Dzięki temu, mogą tworzyć się wiązania donorowo-akceptorowe. W związku kompleksowym można wyodrębnić *wewnętrzną i zewnętrzną sferę koordynacyjną*. W skład sfery wewnętrznej danego związku kompleksowego wchodzi: *jon centralny* zwany centrum koordynacji i otaczające go *ligandy*. Przykładem związku kompleksowego może być heksacyjanożelazian(II) potasu –  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Zawarty w nim jon żelaza nazywamy *jonem centralnym* a połączone z nim grupy *CN ligandami*.

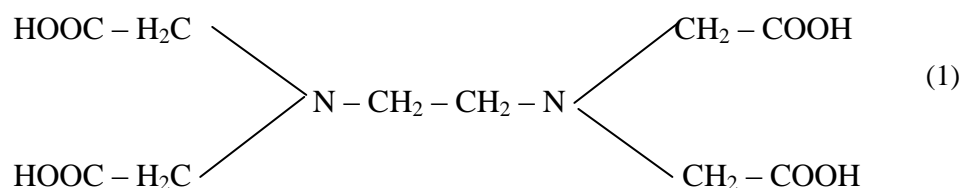
Jonami centralnymi są najczęściej kationy pierwiastków z grup pobocznych, o niecałkowicie zapelnionych elektronami podpowłokach p lub d. Wśród metali, posiadających niezapelnione podpowłoki typu d, najczęściej jony kompleksowe tworzą następujące metale: Fe, Co, Ni, Mn oraz platynowce, miedziowce i cynkowce. Atomy tych metali mają większą tendencję do tworzenia kompleksów na wyższych stopniach utlenienia. Rzadziej centrum koordynacji tworzą niemetale, które tworzą proste jony kompleksowe, będące resztami odpowiednich kwasów tlenowych ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $ClO_4^-$ ).

Ligandami, mogą być obojętne cząsteczki (np.:  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ) lub aniony (np.:  $CN$ ,  $Cl$ ,  $I$ ). Niektóre ligandy o odpowiedniej budowie cząsteczki mogą dostarczać dwu lub więcej atomów skoordynowanych wokół atomu centralnego. Ligandy takie nazywamy *ligandami chelatowymi* lub *kleszczowymi*. Kompleksy chelatowe charakteryzują się znacznie większą trwałością niż kompleksy z ligandami prostymi, dlatego chętnie stosowane są w analizie miareczkowej. Przykładem cząsteczki, która spełnia rolę tego rodzaju ligandu jest anion kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA).

Związki kompleksowe mogą posiadać ładunek dodatni (np.  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ), ujemny (np.  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) lub być obojętne (np.  $[Ni(CO)_4]$ ). Wymienione kompleksy należą do grupy związków kompleksowych tzw. *jednordzeniowych* (zawierają jeden jon centralny). Obok kompleksów jednordzeniowych, znane są również takie, w których występuje dwa lub więcej jonów centralnych. Są to kompleksy tzw. *wielordzeniowe*.

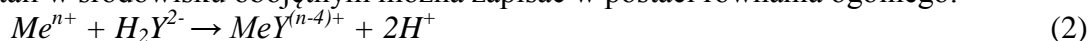
#### Miareczkowanie kompleksometryczne

Do miareczkowego oznaczania pierwiastków wykorzystuje się często reakcje kompleksowania. Głównym i najczęściej stosowanym jest **kwas etylenodiaminotetraoctowy**.



Kwas ten i jego sól dwusodowa są powszechnie oznaczane skrótem **EDTA**. Często związek ten bywa też nazywany (od nazw patentowych) *kwadem wersenowym* lub *kompleksonem II*, zaś jego sól dwusodowa – *kompleksonem III*.

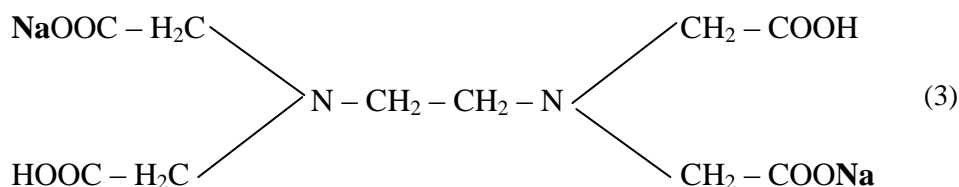
EDTA reaguje z jonami metali w stosunku molowym **1 : 1**, niezależnie od wartościowości jonu metalu. Sześć ligandów jednej cząsteczki EDTA (2 atomy azotu i 4 atomy tlenu) wysyca koordynacyjnie atom metalu. Kompleksy EDTA z metalami są bezbarwne lub barwne (jeżeli metal wchodzący w skład kompleksu ma właściwości chromoforowe, np. żelazo, chrom, miedź, nikiel). Zastępując wzór kwasu etylenodiaminotetraoctowego skrótem  $H_4Y$ , jego reakcję z jonami metali w środowisku obojętnym można zapisać w postaci równania ogólnego:



Zależnie od wartości pH, EDTA tworzy trwałe kompleksy chelatowe (kleszczowe) prawie ze wszystkimi jonami metali wielowartościowych. Dzięki wynalezieniu wielu barwnych wskaźników, umożliwiających dokładną obserwację końca reakcji kompleksowania jonów podczas miareczkowania mianowanymi roztworami EDTA, kompleksometria znalazła zastosowanie do oznaczania wielu metali (miareczkowanie proste i odwrotne) i niemetalii (metody pośrednie). Mianowane roztwory EDTA można stosować w stężeniach 0.1 M do 0.001 M, co umożliwia oznaczanie pierwiastków w bardzo szerokich zakresach stężeń.

### Miareczkowanie roztworem EDTA

Podstawowym odczynnikiem jest sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), oznaczana podobnie jak sam kwas skrótem EDTA i znana pod nazwą kompleksonu III.

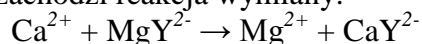


Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA, komplekson II) w odróżnieniu od swej soli sodowej nie rozpuszcza się w wodzie. EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) reagując z jonami metali tworzy rozpuszczalne kompleksy chelatowe, w których stosunek  $\text{Me} : \text{EDTA}$  wynosi 1 : 1. Koniec miareczkowania roztworami EDTA rozpoznaje się najczęściej przy użyciu wskaźników kompleksometrycznych.

W kompleksometrii z użyciem EDTA stosuje się głównie *miareczkowanie proste (bezpośrednie)*. Po wprowadzeniu do badanego roztworu odpowiednich środków maskujących i ustaleniu pH dodaje się wskaźnika i miareczkuje roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu. Bezpośrednim miareczkowaniem wobec odpowiednio dobranego wskaźnika można oznaczać jony wielu metali, np. Mg, Ca, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Bi, Th, Zr i in.

*Miareczkowanie odwrotne* stosuje się w przypadku oznaczania metali, których kompleksy z EDTA tworzą się powoli (np.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), gdy nie można dobrać odpowiedniego wskaźnika do miareczkowania bezpośredniego lub gdy oznaczany metal mógłby strącać się (np. w wyniku hydrolizy) przy pH wymaganym przy miareczkowaniu bezpośrednim. Miareczkowanie odwrotne polega na tym, że do badanego roztworu wprowadza się nadmiar roztworu EDTA, po czym nie związaną część odczynnika odmiareczkuje się mianowanym roztworem zawierającym sól odpowiedniego metalu (najczęściej cynku lub magnezu).

*Pośrednim* sposobem miareczkowania roztworem EDTA jest *miareczkowanie przez podstawienie*. Jeśli nie uzyskuje się z określonym jonem metalu wyraźnego punktu końcowego miareczkowania przy użyciu danego wskaźnika (np. miareczkowanie jonów wapnia wobec czerni eriochromowej T), to do roztworu metalu dodaje roztworu kompleksu EDTA z magnezem, przy czym zachodzi reakcja wymiany:



Ponieważ trwałość kompleksu EDTA z magnezem jest mniejsza niż trwałość roztworów kompleksów EDTA z większością innych metali, wszystkie te metale (podobnie jak wapń w przed-

stawionym równaniu) mogą wypierać jon magnezu  $Mg^{2+}$  z  $MgY^{2-}$ . Uwolniony w równoważnej ilości magnez odmiareczkowany się mianowanym roztworem EDTA, używając czerni eriochromowej T jako wskaźnika.

### Wskaźniki stosowane w kompleksometrii

Wskaźniki (indykatory – **In**) stosowane w kompleksometrii można podzielić na dwie grupy:

- wskaźniki jednobarwne
- wskaźniki dwubarwne

Są to związki, które w określonych warunkach miareczkowania są zdolne do utworzenia barwnego kompleksu z oznaczanym metalem. Barwa tego kompleksu powinna różnić się od barwy wolnego wskaźnika w tych warunkach (w przypadku wskaźników jednobarwnych sam wskaźnik jest bezbarwny).

W kompleksometrii z zastosowaniem roztworu EDTA jako roztworu miareczkującego (tzw. titranta) w większości przypadków stosuje się barwne wskaźniki kompleksometryczne (metalowskaźniki, wskaźniki metalochromowe). W czasie miareczkowania roztworem EDTA zachodzi reakcja:



Najczęściej stosowanymi wskaźnikami w miareczkowaniu EDTA są:

- *czern eriochromowa T* (zabarwienie w roztworach o  $\text{pH} < 6.3$  – czerwone,  $\text{pH} 7 \div 11$  – niebieskie,  $\text{pH} > 11.3$  – pomarańczowe)
- *fiolet pirokatechinowy* ( $\text{pH} < 1.5$  – czerwone,  $\text{pH} 1.5 \div 6$  – żółte,  $\text{pH} 6 \div 9$  – fioletowe,  $\text{pH} > 9$  czerwono-fioletowe)
- *mureksyd* (zabarwienie w roztworach o  $\text{pH} < 9$  jest czerwono-fioletowe, w roztworach o  $\text{pH} 12 \div 13$  – fioletowe).

## Ćwiczenie:

### 8.1. Kompleksometryczne oznaczanie $Zn^{2+}$ .

Cynk oznacza się kompleksometrycznie w roztworze zbuforowanym ( $\text{pH}$  ok. 10) wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Oznaczając cynk w roztworze zawierającym inne metale (np. Cu, Co, Ni, Mn, Mg, Ca) dodaje się do roztworu cyjanku potasowego. Cynk oraz miedź, kobalt i nikiel zostają związane w kompleksy cyjankowe. Pozostałe z wymienionych jony: magnezu, wapnia i manganu odmiareczkowany się roztworem EDTA. Po przejściu zabarwienia roztworu z fioletowego na niebieskie demaskuje się cynk z kompleksu cyjankowego dodając do miareczkowanego roztworu aldehydu mrówkowego. Uwolnione jony cynkowe wiążą się z czernią eriochromową T, przy czym powraca fioletowe zabarwienie roztworu. Od tego momentu cynk oznacza się przez miareczkowanie roztworem EDTA do ponownego uzyskania niebieskiego zabarwienia.

### Wykonanie oznaczenia:

Otrzymany do analizy roztwór zawierający jony cynku należy przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  (zlewkę, w której znajdował się roztwór soli Zn, dokładnie wypłukać przenosząc pozostałość do tej samej kolby). Uzupełnić roztwór do kreski wodą destylowaną. Z tak przygotowanego roztworu do kolbek stożkowych należy pobrać pipetą trzy próbki po  $25 \text{ cm}^3$  każda. W celu utrzymania w trakcie analizy środowiska alkalicznego, próbki

zadać buforem amonowym (roztwór buforowy należy sporządzić przez zmieszanie 20 cm<sup>3</sup> 10%-owego NH<sub>4</sub>Cl z 20 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego roztworu NH<sub>3aq</sub>). Do badanego roztworu należy dodać 4–5 kropli czerni eriochromowej T (roztwór przyjmuje różowo-fioletowe zabarwienie) i zmiareczkować 0.025 M EDTA do uzyskania klarownego, niebieskiego zabarwienia roztworu.

**Obliczenia:**

Należy obliczyć stężenie molowe Zn<sup>2+</sup> w roztworze, a następnie określić ilość Zn<sup>2+</sup> (w gramach) w próbce otrzymanej do analizy.

**8.2. Kompleksometryczne oznaczanie Ni.**

Nikiel miareczkuje się mianowanym roztworem EDTA wobec mureksydu jako wskaźnika. Na początku miareczkowania badany roztwór powinien być słabo amoniakalny, pod koniec – dość silnie amoniakalny. Ten sposób postępowania zapewnia dość ostre przejście zabarwienia roztworu z żółtego w fioletowe w punkcie końcowym miareczkowania. Ponieważ reakcja między jonami niklu i EDTA nie zachodzi bardzo szybko, należy dodawać roztwór EDTA z biurety wolniej niż w innych bezpośrednich miareczkowaniach roztworem EDTA.

W warunkach kompleksometrycznego oznaczania niklu z EDTA reagują także jony miedzi i kobaltu. Można je przed oznaczeniem niklu oddzielić ekstrakcyjnie stosując np. dietyloditiokarbaminian sodowy i 1-nitrozo-2-naftol. Do maskowania miedzi stosuje się tiosiarczan sodowy. Jony żelaza(III), glinu i manganu należy usuwać przed miareczkowaniem niklu. Mniejsze ilości maskuje się trietanolaminą. Pierwiastki ziem alkalicznych i ziem rzadkich strąca się w postaci fluorków.

**Wykonanie oznaczenia:**

Otrzymany do analizy roztwór zawierający jony niklu należy przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> (zlewkę, w której znajdował się roztwór soli Ni, dokładnie wypłukać przenosząc pozostałość do tej samej kolby). Uzupełnić roztwór do kreski wodą destylowaną. Z tak przygotowanego roztworu do kolb stożkowych należy pobrać pipetą trzy równoległe próbki po 25 cm<sup>3</sup> każda. Do próbek dodawać kroplami mureksyd aż do uzyskania żółtawego zabarwienia. Dodać 50 cm<sup>3</sup> NH<sub>3aq</sub> (1:1) odmierzonym cylindrem miarowym. Miareczkować powoli 0.025 M EDTA do zmiany zabarwienia roztworu z żółtego na fioletowe.

**Obliczenia:**

Należy obliczyć stężenie molowe Ni<sup>2+</sup> w miareczkowanej próbce, a następnie określić masę niklu (w gramach) zawartego w próbce otrzymanej do analizy.