

# Elementy analizy ilościowej dla Studentów kierunków przyrodniczych

Opracowanie: dr Łukasz John i dr hab. Lucjan B. Jerzykiewicz

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Zakład Chemii Nieorganicznej



Wrocław 2013

Wersja 1.0

**Spis treści**

1. Zalecane podręczniki .....	3
2. Krótki wstęp, czyli co nas czeka .....	3
3. Szkło laboratoryjne najczęściej stosowane podczas oznaczeń ilościowych .....	4
4. Jak unikać błędów? .....	5
5. Przygotowanie roztworów mianowanych .....	5
6. Alkacymetryczne oznaczanie kwasu solnego .....	6
7. Alkacymetryczne oznaczanie kwasu fosforowego(V) .....	7
8. Jodometryczne oznaczanie jonów miedzi(II) .....	8
9. Manganometryczne oznaczanie jonów żelaza(III) .....	10
10. Kompleksometryczne oznaczanie jonów magnezu .....	12

## 1. Zalecane podręczniki

Niniejsze opracowanie jest jedynie wskazówką do zajęć laboratoryjnych, a nie podręcznikiem. Dlatego student zobowiązany jest przygotować się teoretycznie do każdej pracowni, zwłaszcza przestudiować pojęcia, które są niezrozumiałe i nieznanne. Warto pamiętać, że ćwiczenia z chemii analitycznej ilościowej, podobnie jak i z jakościowej, mają na celu nauczenie studenta podstawowych metod i operacji stosowanych w analizie chemicznej, a przy tym wyrobienie i ugruntowanie w nim zalet dobrego analityka: **sumienności**, **staranności** i **wytrwałości**. Ćwiczenia powinny studenta nauczyć świadomego, a nie czysto mechanicznego wykonywania czynności analitycznych. Jedynie takie przyswojenie sobie pewnych umiejętności pozwoli na właściwe ich wykorzystanie.

Poniżej przedstawiamy listę sugerowanych podręczników:

1. J. Minczewski, Z. Marczenko, „Chemia analityczna”, PWN Warszawa 1985 (i nowsze wydania);
2. A. Cygański, „Chemiczne metody analizy ilościowej”, WNT Warszawa 2011;
3. T. Lipiec, Z. S. Szmal, „Chemia analityczna”, PZWL Warszawa 1968 (i nowsze wydania);
4. Z. Galus (red.), „Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej”, PWN Warszawa 1993 (i nowsze wydania).

## 2. Krótki wstęp, czyli co nas czeka

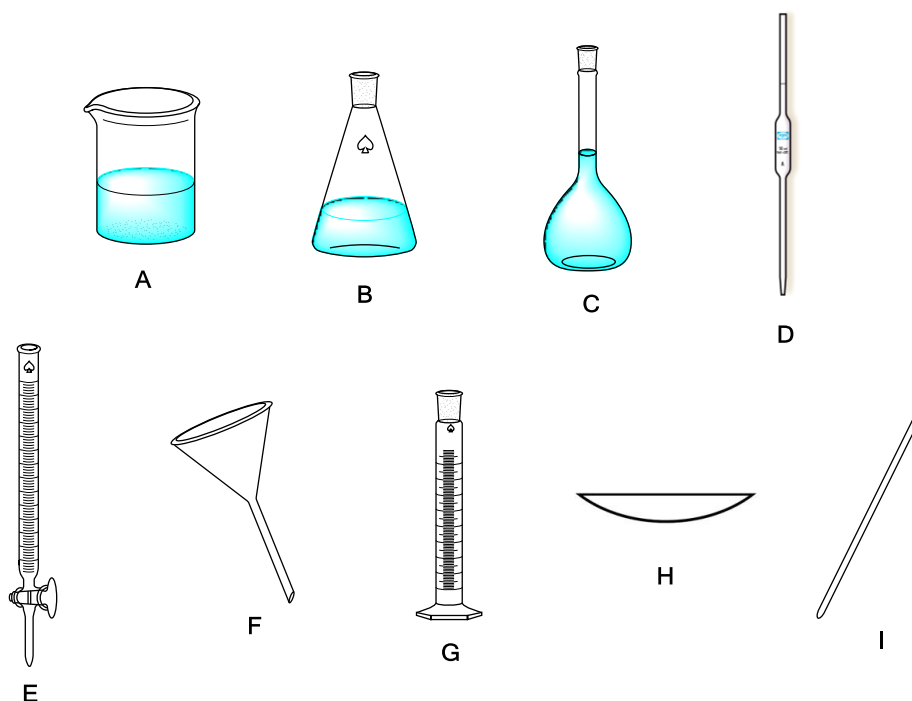
Dotychczasowym zadaniem na zajęciach z chemii analitycznej była analiza jakościowa, której głównym celem było ustalenie z jakich jonów lub związków chemicznych składa się dana substancja. Zatem odpowiadaliśmy na pytanie co się znajduje w badanej próbce. Natomiast celem analizy ilościowej jest ustalenie składu ilościowego badanej próbki, czyli zawartości (ilości) oznaczanego jonu. Można śmiało stwierdzić, iż analiza ta ma o wiele większe praktyczne znaczenie, aniżeli analiza jakościowa. W tym miejscu warto podkreślić, że klasyczna analiza ilościowa, choć wydają się dość archaiczną, nadal często stosowana jest w praktyce przemysłowej i ochronie środowiska.

Chemik analityk staje przed problemem określenia składu badanej substancji. Ilościowa analiza chemiczna jest jednym z głównych narzędzi wielu nauk podstawowych, jak i technicznych, do których zaliczyć można archeologię, historię sztuki, biologię, biotechnologię, geologię, toksykologię, medycynę, kryminalistykę, astronomię i wiele innych. W klasycznej analizie ilościowej, podczas wykonywania oznaczenia, któremu towarzyszy szereg reakcji chemicznych, określamy zawartość substancji z wykorzystaniem podstawowych parametrów fizycznych, takich jak objętość i masa. Wyróżnić tu możemy 2 ogólne działy (choć nie jest to podział ostateczny!): analizę wagową (grawimetryczną) i objętościową (miareczkową, wolumetryczną). Podczas tego kursu zajmować się

będziemy analizą miareczkową. Celem tej części kursu chemii analitycznej jest zapoznanie się z podstawowymi obliczeniami ilościowymi, które występują w praktyce laboratoryjnej, praktyczną wiedzą na temat podstawowych reakcji chemicznych, typu zobojętniania, redoks (utleniania-redukcji), strąceniowych, kompleksometrycznych oraz opanowanie wybranych technik miareczkowych.

Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu oznaczanej substancji wprowadza się niewielkimi porcjami równoważną chemicznie (molowo) ilość odczynnika w postaci roztworu mianowanego, tj. roztworu o dokładnie znanym stężeniu molowym ( $\text{mol/dm}^3$ ). Zawartość oznaczanej substancji (w gramach z **dokładnością do 4 miejsc znaczących**) oblicza się na podstawie zmierzonej dokładnie objętości zużytego roztworu mianowanego. W celu rozpoznania momentu, w którym należy zakończyć miareczkowanie, wprowadza się do roztworu analitu tzw. indykator chemiczny (wskaźnik). Wskaźnikiem jest najczęściej substancja zmieniająca barwę w chwili zakończenia reakcji między analitem i titrantem. Wskaźnik dobiera się w zależności od rodzaju analizy i należy dążyć do tego, aby błąd miareczkowania był jak najmniejszy, tj. w granicy 0,05 – 0,1%.

### 3. Szkło laboratoryjne najczęściej stosowane podczas oznaczeń ilościowych



**Rysunek 1.** Podstawowe szkło laboratoryjne stosowane w ilościowym laboratorium analitycznym: A – zlewka, B – kolba Erlenmayera, C – kolbka miarowa, D – pipeta miarowa, E – biureta, F – lejek, G – cylinder miarowy, H – szkiełko zegarkowe i I – pałeczka szklana (bagietka).

#### 4. Jak unikać błędów?

W praktyce laboratoryjnej, aby uniknąć przypadkowych błędów podczas analiz ilościowych, każde oznaczenie powtarza się kilkakrotnie, a z uzyskanych wyników wyciąga się średnią. W analizie ilościowej stosuje się szereg parametrów, wśród których do najważniejszych zalicza się: **dokładność metody**, która jest różnicą pomiędzy wartością średnią uzyskaną w wyniku analiz, a rzeczywistą ilością badanego jonu, **precyzja metody**, która charakteryzuje rozrzut wyników uzyskanych przy kilkakrotnym oznaczeniu jednej próbki oraz **granica oznaczalności**, czyli najmniejsza ilość analitu w próbce, przy której możliwe jest jego oznaczenie wybraną metodą.

Praktyczne wskazówki: Dla początkującego chemika analityka najważniejsza jest technika przygotowania oznaczenia i jego wykonanie. Dlatego zawsze pamiętaj o:

- Niezwykle dokładnym przygotowaniu roztworów mianowanych;
- Używaniu czystego i suchego szkła. Pamiętaj, że roztwór mianowany przelany do mokrego naczynia traci swoje miano;
- Przed przystąpieniem do analizy miareczkowej, przemyj biuretę roztworem titranta;
- Unikaj występowania pęcherzyków powietrza w biurecie po nalaniu do niej titranta;
- Dopóki nie zakończysz miareczkowania, nie wyciągaj kolby Erlenmayera spod biurety;
- Miareczkuj na jasnym tle, na przykład podłóż pod kolbę białą kartkę by dokładnie śledzić zmiany barwy;
- Nie wylewaj roztworu z biurety zbyt szybko, gdyż łatwo może dojść do „przemiareczkowania” badanego roztworu;
- Podczas miareczkowania nieustannie mieszaj zawartość kolby Erlenmayera lub zlewki;
- Po zakończeniu oznaczenia opłucz końcówkę biurety wodą z tryskawki;
- Pamiętaj o dodaniu wskaźnika (rozsądnej ilości) przy oznaczeniach, w których jest on niezbędny;
- Pamiętaj, aby pozostałego w biurecie roztworu nie wylewać z powrotem do butli;
- Dbaj o czystość stanowiska w trakcie, jak i po zakończeniu oznaczenia;
- W myśl zasady „kto pyta, nie błądzi” myśl i „zameczaj” prowadzącego pytaniami.

#### 5. Przygotowanie roztworów mianowanych

Najłatwiejszym sposobem przygotowania roztworu mianowanego jest rozpuszczenie ściśle określonej ilości odpowiedniej substancji w wodzie. Sposób ten może być zastosowany jedynie, gdy dysponujemy substancją absolutnie czystą, niehigroskopijną, trwałą, niereagującą ze składnikami powietrza. Przykładami takich substancji są: szczawian sodu, kwas szczawiowy, dichromian potasu, jod, azotan(V) srebra i inne. Ustalenie miana roztworów musi być przeprowadzone z jak największą

starannością, ponieważ błąd w wyznaczeniu miana ma swoje konsekwencje przy prowadzeniu danego oznaczenia. Wyznaczanie miana prowadzi się stosując tzw. substancje wzorcowe (podstawowe). Od takich substancji wymaga się aby: były ściśle określonym indywiduum chemicznym, muszą być łatwe do otrzymania, oczyszczania, suszenia i przechowywania w czystym stanie, nie powinny być higroskopijne, muszą być absolutnie czyste, ich reakcje z roztworem mianowanym muszą przebiegać stechiometrycznie. Na zajęciach głównie korzystać będziemy z tzw. fiksali, z których przygotowanie roztworu mianowanego ogranicza się do ilościowego przeniesienia zawartości (płynnej bądź stałej) do kolby miarowej, rozpuszczenie i dopełnienie wodą do kreski.

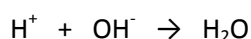
## 6. Alkacymetryczne oznaczanie kwasu solnego.

Przed przystąpieniem do ćwiczenia student powinien zaznajomić się z następującymi zagadnieniami:

- Co to jest alkacymetria?
- Co to jest reakcja zobojętnienia?
- Co to jest dysocjacja?
- Co to jest iloczyn jonowy wody?
- Co to jest pH i pOH?
- Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą;
- Roztwory mianowane, nastawianie miana;
- Substancje podstawowe, wzorcowe – ich przeznaczenie i jakie warunki muszą spełniać;
- Przykłady wskaźników stosowanych w alkacymetrii i mechanizm i ich działania;
- Wyznaczanie krzywych miareczkowania dla różnych układów;
- Co to jest skok krzywej miareczkowania, punkt końcowy i punkt równoważnikowy?;
- Zadania rachunkowe w alkacymetrii.

### UWAGI WSTĘPNE:

Mocne kwasy, jak i mocne zasady, są w roztworze zdysocjowane całkowicie. Podczas reakcji zachodzi reakcja zobojętniania, która w istocie swej polega na łączeniu jonów  $H^+$  i  $OH^-$  na niemal niezdisocjowane cząsteczki wody (iloczyn jonowy wody  $10^{-14}$ ):



Jony nie ulegają hydrolizie i dlatego roztwór w punkcie równoważnikowym ma odczyn obojętny, czyli jego pH wynosi 7. Stężenie jonów wodorowych w dowolnym punkcie miareczkowania można łatwo obliczyć na podstawie ilości wprowadzonego roztworu mianowanego.

WYKONANIE OZNACZENIA:

Otrzymaną do analizy próbkę rozcieńcza się wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 200 cm<sup>3</sup>. Z kolby pobieramy próbkę oznaczanego kwasu pipetą o pojemności 20 cm<sup>3</sup> i miareczkujemy roztworem NaOH o znanym stężeniu. Jako wskaźnik dodajemy 3 krople fenoloftaleiny i miareczkujemy do uzyskania trwałego blad różowego zabarwienia. Analizę (**jak każdą następną!**) powtarzamy do momentu uzyskania zgodności trzech oznaczeń. Po uśrednieniu wyników obliczamy zawartość kwasu solnego w próbce wydanej do analizy.

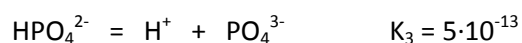
**7. Alkacymetryczne oznaczanie kwasu fosforowego(V)**

Przed przystąpieniem do ćwiczenia student powinien zaznajomić się z następującymi zagadnieniami:

- Co to jest alkacymetria?
- Co to jest reakcja zobojętnienia?
- Co to jest dysocjacja?
- Co to jest bufor? Przykłady buforów stosowanych w analityce chemicznej;
- Co to jest pH, stopień i stała dysocjacji?
- Co to jest hydroliza? Pisanie jonowych reakcji hydrolizy.
- Co to jest roztwór nasycony?
- Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą;
- **Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą;**
- **Miareczkowanie kwasów wieloprotonowych;**
- Roztwory mianowane, nastawianie miana;
- Substancje podstawowe, wzorcowe – ich przeznaczenie i jakie warunki muszą spełniać;
- Przykłady wskaźników stosowanych w alkacymetrii i mechanizm i ich działania;
- Wyznaczanie krzywych miareczkowania dla różnych układów;
- Co to jest skok krzywej miareczkowania, punkt końcowy i punkt równoważnikowy?;
- Zadania rachunkowe w alkacymetrii.

UWAGI WSTĘPNE:

Kwas fosforowy(V) jest kwasem wieloprotonowym, który dysocjuje zgodnie z poniższymi reakcjami:



Stopień dysocjacji dla trzeciego etapu jest tak nieznaczny, że dla celów analitycznych można swobodnie go pominąć.

Kwas  $H_3PO_4$  miareczkuje się oznaczając punkty równoważnikowe 1. etapu wobec oranżu metylowego i 2. etapu wobec fenoloftaleiny. Na skutek łagodnej zmiany pH w pobliżu tych punktów zmiany wskaźników nie są zbyt wyraźne.

#### WYKONANIE OZNACZENIA:

##### **METODA A (rekomendowana!):**

Otrzymaną do analizy próbkę rozcieńcza się wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności  $200\text{ cm}^3$ . Po dokładnym wymieszaniu przenosi się pipetą  $20\text{ cm}^3$  roztworu do kolby Erlenmayera o pojemności  $250\text{ cm}^3$  i rozcieńcza się niewielką ilością wody. Następnie dodaje się 3 krople zieleni bromokrezolowej i miareczkuje uprzednio przygotowanym mianowanym roztworem NaOH. Zmiana barwy z żółtej na niebieską wystąpi w chwili zobojętnienia protonów pochodzących z 1. etapu dysocjacji.

Analogiczne miareczkowanie należy wykonać dla 2. stopnia dysocjacji wobec tymoloftaleiny. Zmiana barwy z bezbarwnej na niebieską świadczy o osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania.

##### **METODA B:**

Otrzymaną do analizy próbkę rozcieńcza się wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności  $200\text{ cm}^3$ . Po dokładnym wymieszaniu przenosi się pipetą  $20\text{ cm}^3$  roztworu do kolby Erlenmayera o pojemności  $250\text{ cm}^3$  i rozcieńcza się niewielką ilością wody. Następnie dodaje się 3 krople oranżu metylowego i miareczkuje uprzednio przygotowanym mianowanym roztworem NaOH. Zmiana barwy z różowopomarańczowej na żółtą wystąpi w chwili zobojętnienia protonów pochodzących z 1. etapu dysocjacji. Następnie dodaje się 2 krople fenoloftaleiny i miareczkuje dalej. Aby zmiana barwy fenoloftaleiny nastąpiła w punkcie równoważnikowym, należy zahamować hydrolizę wodorofosforanu(V) sodu poprzez dodanie chlorku sodu, aż do nasycenia roztworu (na  $10\text{ cm}^3$  roztworu dodaje się  $2\text{ g NaCl}$ ). Intensywna pomarańczowa barwa fenoloftaleiny wystąpi w chwili zobojętnienia protonów pochodzących z 2. etapu dysocjacji.

Dla porównania, 2. etap miareczkowania można przeprowadzić na czystej próbce z dodatkiem jedynie fenoloftaleiny i bez nasycania NaCl. Jakie zaobserwowałeś różnice?

## **8. Jodometryczne oznaczanie jonów miedzi(II)**

Przed przystąpieniem do ćwiczenia student powinien zaznajomić się z następującymi zagadnieniami:

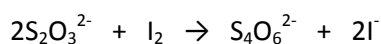
- Bilansowanie reakcji utleniania-redukcji metodą jonowych równań połówkowych;



- Co to jest utleniacz i reduktor?
- Właściwości roztworów jodu;
- Oczyszczanie jodu przez sublimację;
- Sporządzanie roztworu tiosiarczuanu sodu i nastawianie jego miana;
- Co to jest miareczkowanie pośrednie? Na czym polega ten typ miareczkowania?
- Wskaźnik skrobiowy – jego właściwości;
- Zadania rachunkowe w redoksymetrii.

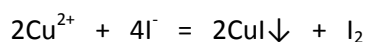
#### UWAGI WSTĘPNE:

Jodometria to dział redoksymetrii obejmujący oznaczenia, w których występuje jod  $I_2$ . Celem niniejszego ćwiczenia jest jodometryczne oznaczenie utleniacza, którym są jony miedzi(II)  $Cu^{2+}$ . Oznaczana substancja utlenia równoważną ilość jodku do wolnego jodu, który następnie odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczuanu sodu  $Na_2S_2O_3$  zgodnie z równaniem:



Wskaźnikiem w oznaczeniach jodometrycznych jest najczęściej świeżo sporządzona zawiesina skrobi, która w obecności jodku tworzy z jodem addycyjny związek o intensywnym zabarwieniu szafirowym.

Jony miedzi(II) w roztworze obojętnym lub słabo kwaśnym utleniają jodki do wolnego jodu według równania:



Ponieważ ze względu na obecność stałego jodku miedzi(I) reakcja jest odwracalna stosuje się nadmiar jodku potasu KI (40-60 krotność). Aby przyspieszyć przebieg reakcji do układu dodaje się kwas siarkowy(VI)  $H_2SO_4$ , minimum do osiągnięcia  $pH < 4,5$  (optimum to  $pH = 3,7$ ). Nie można używać kwasu solnego HCl, gdyż jony  $Cu^{2+}$  tworzą z chlorkami połączenia kompleksowe. Ponadto roztwór nie może być zbyt kwaśny, gdyż w przy niskim  $pH$  jony  $I^-$  utleniane są przez tlen obecny w powietrzu, a jednocześnie jony miedzi(II) katalizują przebieg tej reakcji. Dlatego miareczkowanie należy przeprowadzić stosunkowo szybko. Z kolei w środowisku alkalicznym jon ditionianowy  $S_2O_3^{2-}$  utlenia się częściowo do anionu siarczanowego(VI)  $SO_4^{2-}$ .

#### WYKONANIE OZNACZENIA:

Do wydanej analizy zawierającej jony  $Cu^{2+}$  (w postaci wodnego roztworu  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) dodaje się ok. 50  $cm^3$  wody i ok. 5  $cm^3$  1-2M roztworu  $H_2SO_4$  do uzyskania odpowiedniego  $pH^*$ . Następnie dodaje się ok. 2 g stałego KI (płaska łyżeczka) i natychmiast przystępuje do miareczkowania

mianowanym roztworem tiosiarczynu sodu do uzyskania jasnobrązowego zabarwienia (barwa kawy z małą ilością mleka). Po osiągnięciu tego momentu miareczkowania dodaje się ok. 2 cm<sup>3</sup> zawiesiny skrobi dalej miareczkując i mieszając zawartość kolby. Miareczkowanie kończy się w chwili, gdy znika niebieska barwa kompleksu skrobia-jod i powstaje białoróżowy osad. Zmianę barwy najlepiej widać w tym miejscu roztworu, gdzie padają krople titranta.

\* Często w praktyce laboratoryjnej do próbki dodaje się stężonego amoniaku do momentu uzyskania ciemno niebieskiego zabarwienia powstałego na skutek utworzenia się jonu kompleksowego, a następnie odbarwia do pierwotnego koloru za pomocą stężonego kwasu octowego CH<sub>3</sub>COOH. Pamiętaj, aby te czynności bezwzględnie wykonywać pod wyciągiem! Jeśli zawartość kolbki „dymi się” należy poczekać aż ten proces ustanie.

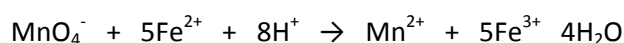
## 9. Manganometryczne oznaczanie jonów żelaza(III)

Przed przystąpieniem do ćwiczenia student powinien zaznajomić się z następującymi zagadnieniami:

- Bilansowanie reakcji redoks;
- Jakie stosuje się substancje wzorcowe przy oznaczeniach manganometrycznych?;
- Jak przygotować roztwór mianowany KMnO<sub>4</sub>? Dlaczego roztworu mianowanego nie można otrzymać przez bezpośrednie rozpuszczenie naważki w wodzie? Dlaczego KMnO<sub>4</sub> należy przechowywać w ciemnych butlach?;
- Przebieg reakcji redoks jonu MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> w zależności od środowiska;
- Co to jest mieszanina Reinhardta-Ziemmermanna? Co wchodzi w skład tej mieszaniny i jaka jest rola poszczególnych składników?;
- Dlaczego przy oznaczeniach manganometrycznych nie trzeba stosować wskaźników?;
- Zadania rachunkowe z zakresu redoksymetrii.

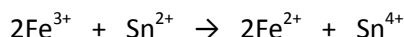
### UWAGI WSTĘPNE:

Manganometryczne oznaczanie żelaza polega na reakcji utleniania jonów żelaza(II) do żelaza(III) za pomocą manganianu(VII) potasu zgodnie z równaniem:



Aby można było oznaczyć żelazo tą metodą, musi ono znajdować się w roztworze na +2 stopniu utlenienia, ale roztwór nie może zawierać poza jonami Fe<sup>2+</sup> żadnych innych substancji, które w warunkach oznaczenia redukowałyby również manganian(VII) potasu.

Redukcję jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  przeprowadza się poprzez wprowadzenie chlorku cyny(II)  $\text{SnCl}_2$ . Jest to metoda efektywna i łatwa do przeprowadzenia:



Nadmiar reduktora ( $\text{SnCl}_2$ ) usuwa się za pomocą  $\text{HgCl}_2$ , który utlenia jony cyny(II) do  $\text{Sn}^{4+}$ , sam się przy tym redukując do kalomelu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Ponieważ w roztworze obecne są aniony chlorkowe do mieszaniny wprowadza się pewną ilość roztworu Reinhardta-Zimmermanna złożonego z siarczanu(VI) manganu(II), kwasu fosforowego(V) i kwasu siarkowego(VI).  $\text{MnSO}_4$  obniża potencjał  $\text{MnO}_4^-$  i przyspiesza katalitycznie reakcję jonów żelaza(II) z manganianem(VII) potasu, co w dalszej kolejności zmniejsza możliwość utlenienia jonów  $\text{Cl}^-$ . Kwasy  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tworzą z jonami  $\text{Fe}^{3+}$  aniony kompleksowe typu  $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$  i  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ , co powoduje zmniejszenie ilości  $\text{Fe}^{3+}$  i obniża potencjał utleniający układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ułatwiając tym samym utlenianie kationów żelaza(II). Ponadto obecność bezbarwnych anionów zespolonych powoduje, że nie występuje żółte zabarwienie od jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , a więc łatwiej zaobserwować punkt końcowy miareczkowania.

#### WYKONANIE OZNACZENIA:

Do zlewki, w której znajduje się analiza zawierająca jony  $\text{Fe}^{3+}$  dodaje się ok. 10  $\text{cm}^3$  stężonego kwasu solnego. Następnie zlewkę nakrywa się szkiełkiem zegarkowym i ogrzewa roztwór na palniku do delikatnego wrzenia. Zestawia się zlewkę i opłukuje szkiełko zegarkowe wodą z tryskawki nad zlewką z analizą. Następnie do gorącego roztworu dodaje się kroplami, nieustannie mieszając, roztwór  $\text{SnCl}_2$  do momentu zaniku żółtego zabarwienia, co świadczy o całkowitej redukcji jonów żelaza(III), po czym dodaje się jeszcze dwie krople (nie więcej!) chlorku cyny(II). Roztwór ochładza się do temperatury pokojowej i szybko dodaje 10  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{HgCl}_2$ . Wówczas z zlewce powinien wydzielić się niewielka ilość białego, jedwabistego osadu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Natomiast gdyby wydzielił się osad szary, od drobnych cząstek metalicznej rtęci, należy wylać zawartość zlewki i czynności powtórzyć od początku.

Po ok. 5 minutach od wydzielenia się białego osadu dodaje się ok. 80  $\text{cm}^3$  mieszaniny Reinhardta-Zimmermanna i natychmiast miareczkuje dodając powoli mianowany roztwór manganianu(VII) potasu. Miareczkowanie uznaje się za zakończone w momencie pojawienia się różowego zabarwienia utrzymującego się przez 10 sekund. W czasie miareczkowania roztwór miesza się szklaną pałeczką (bagietką).

## 10. Kompleksometryczne oznaczanie jonów magnezu

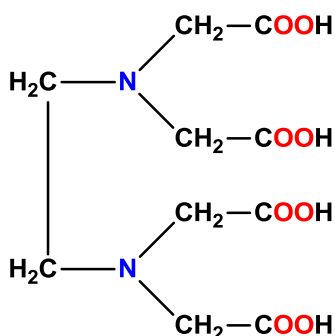
Przed przystąpieniem do ćwiczenia student powinien zaznajomić się z następującymi zagadnieniami:

- Co to jest związek kompleksowy?
- Efekt chelatowy i czynniki chelatujące;
- Co to jest wiązanie koordynacyjne? Czy znasz inne wiązania chemiczne?;
- Kompleksy;
- Trwałość związków kompleksowych;
- Wskaźniki stosowane w kompleksometrii i zasada ich działania (**metalowskaźniki** i wskaźniki redoks);
- Zadania rachunkowe z zakresu kompleksometrii.

### UWAGI WSTĘPNE:

Kompleksometria (chelatometria) jest działem analizy miareczkowej opartym na stosowaniu tzw. kompleksonów. Podstawą są tutaj reakcję tworzenia się trwałych, trudno dysocjujących związków kompleksowych. Kompleksyony są kwasami aminopolikarboksyłowymi, pochodnymi kwasu iminodioctowego  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ . Wyróżnia je zdolność tworzenia z różnymi kationami trwałych związków kompleksowych, ze względu na to, że posiadają donoryjące atomy (posiadające wolne pary elektronowe), takie jak azot i tlen. Fakt ten umożliwia tworzenie się pięcioczłonowych pierścieni chelatowych.

Znanych i dobrze przebadanych jest wiele kompleksonów, jednak największe znaczenie praktyczne posiada kwas etylenodiaminotetraoctowy (Komplekson II, Chelaton 2, EDTA,  $\text{H}_4\text{Y}$ , kwas wersenowy):



Ze względu na słabą rozpuszczalność kwasu wersenowego, w praktyce analitycznej stosuje się jego dwuwodną sól sodową  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Komplekson III, Chelaton 3, Trilon B, Titriplex III, Versene,

wersenian disodowy itp.). Chelaton 3 jako ligand tworzy z wieloma kationami na +2, +3 i +4 stopniu utlenienia niezwykle trwałe i łatwo rozpuszczalne w środowisku wodnym połączenia typu chelatowego (kleszczowego). Unikalną właściwością jest to, że bez względu na stopień utlenienia metalu stosunek metal : ligand = 1 : 1. Trwałość tego typu związków kompleksowych zależy w dużym stopniu od pH i dlatego miareczkowanie roztworami kompleksonu musi być prowadzone w ściśle określonych warunkach. Ważny jest również dobór indykatora chemicznego podczas miareczkowania, ponieważ zarówno sam wersenian, jak i zdecydowana większość jego kompleksowych związków chemicznych nie posiadają zabarwienia.

Wskaźniki stosowane w chelatometrii podzielić można na dwie grupy, tj. metalowskaźniki oraz wskaźniki redoks. Ważniejszą grupę stanowią te pierwsze i zalicza się do nich: (a) bezbarwne lub niemal bezbarwne związki tworzące z poszczególnymi kationami kompleksy o charakterystycznej barwie (np. rodanek potasu, kwas salicylowy), (b) substancje tworzące z oznaczanymi kationami silnie zabarwione koloidalne laki (np. chromazurol S) i (c) wskaźniki metalochromowe, które są organicznymi barwnikami tworzącymi z kationami metali kompleksy o odmiennej barwie (np. czerń eriochromowa T, mureksyd).

#### WYKONANIE OZNACZENIA:

Do kolby Erlenmayera dodaje się 20 cm<sup>3</sup> badanego roztworu zawierającego jony Mg<sup>2+</sup> i 80 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Roztwór należy zobojętnić 2M roztworem NaOH, a następnie dodać 2 cm<sup>3</sup> buforu amonowego o pH = 10. Do tak przygotowanej próbki dodaje się szczyptę czerni eriochromowej T. Barwa roztworu staje się winnoczerwona. Roztwór należy miareczkować mianowanym roztworem EDTA do uzyskania zmiany zabarwienia z winnoczerwonego do niebieskiego. Ponieważ nie każdy może wychwycić przejście jednej barwy do drugiej, warto przed miareczkowaniem sporządzić sobie tzw. ślepą próbę, która stanowi świadka miareczkowania. Jest to roztwór sporządzony ze składników roztworu miareczkowanego, poza badaną próbką.