

ETAP III B – 19.04.2017 r. Godz. 11.00-14.00

Zadanie laboratoryjne (22 pkt)

KOMPLEKSOMETRYCZNE OZNACZANIE WAPNIA I MAGNEZU

Wprowadzenie

Miareczkowania są powszechnie stosowane w chemii analitycznej do oznaczania kwasów, zasad, utleniaczy, reduktorów, jonów metali, białek i wielu innych indywidualności, nazywanych **analitami**. Miareczkowania opierają się na reakcji między analitem a odczynnikiem zwanym **titrantem**. Podczas miareczkowania wyznaczana jest najczęściej objętość titranta potrzebna do całkowitego przebiegu reakcji z analitem – na podstawie tej wielkości wykonuje się obliczenia ilości analitu. **Titrant jest roztworem o ściśle określonym stężeniu (roztwór mianowany)**. Titrant powinien szybko, całkowicie i selektywnie reagować z analitem co umożliwi dobre zdefiniowanie punktu końcowego. Reakcja titrant – analit musi zachodzić zgodnie ze zbilansowanym równaniem reakcji. W każdym miareczkowaniu występuje punkt chemicznej równoważności (**punkt równoważnikowy, PR**), gdy ilość dodanego roztworu mianowanego (titranta) jest dokładnie równoważna ilości substancji oznaczanej. W praktyce wyznacza się tzw. **punkt końcowy, PK**. Jest to punkt zbliżony do PR, w którym zachodzą obserwowalne zmiany fizyczne w badanej próbce. Osiągnięcie PK wskazuje zmiana zabarwienia użytego wskaźnika.

Jedną z metod analizy objętościowej jest metoda kompleksometryczna (oznaczenia analitów oparte na reakcjach tworzenia związków kompleksowych). Reakcje kompleksowania wykorzystywano do miareczkowego oznaczania jonów takich jak: Cl^- , Br^- , I^- (miareczkowanie za pomocą Hg^{2+}); CN^- (titrant - Ag^+). Od lat 50-tych XX wieku rozpoczął się rozwój metod, w których titrantem jest sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$; komplekson III, EDTA). Ten dział kompleksometrii nazywany jest **kompleksonometrią**.

EDTA reaguje z jonami metali wielowartościowych zawsze w stosunku molowym 1:1. Dla jonu metalu dwuwartościowego równanie reakcji można zapisać (anion EDTA został oznaczony jako $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$):



W wyniku zachodzących reakcji tworzą się kompleksy chelatowe (pierścieniowe). Mianowane roztwory EDTA (najczęściej w granicach stężeń $0,1 - 0,001 \text{ mol/dm}^3$) przygotowuje się przez rozpuszczenie odpowiedniej odważki soli w wodzie destylowanej.

Jako **wskaźniki** pozwalające na wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania stosuje się niektóre wskaźniki redoks i metalowskaźniki. Zdecydowanie częściej w oznaczeniach używa się metalowskaźników (wskaźników metalochromowych). Są to związki, które w warunkach miareczkowania tworzą barwne kompleksy z oznaczanym metalem. Barwa tego kompleksu musi różnić się od barwy wolnego wskaźnika w warunkach kompleksowania. Aby uzyskać prawidłowe wskazanie PK wykładnik warunkowej stałej trwałości kompleksu metal-wskaźnik

(MIn) musi być co najmniej o 4 jednostki mniejszy od wykładnika warunkowej stałej trwałości kompleksu M-EDTA. Zachodzi wówczas reakcja (2):



Najczęściej stosowane metalowskażniki to: czerń eriochromowa T, kalces, mureksyd, fiolet pirokatechinowy, kalmagit.

Tworzenie się kompleksów metali z EDTA bardzo silnie zależy od odczynu środowiska. Obniżenie pH powoduje zmniejszenie stężenia jonów H_2edta^{2-} w układzie; zwiększa dysocjację kompleksów, zmniejsza ich trwałość.

W zależności od rodzaju metalu zmienia się wartość pH, przy której tworzą się kompleksy z EDTA. Ogólnie można stwierdzić, że EDTA najsilniej kompleksuje jony metali w środowisku alkalicznym. Przy doborze optymalnego pH oznaczania należy także wziąć pod uwagę tendencję do tworzenia się trudno rozpuszczalnych wodorotlenków metali. Częściowo zapobiega temu zjawisku użycie nadmiaru EDTA.

Możliwe jest oznaczenie zawartości wapnia oraz magnezu znajdujących się w tym samym roztworze za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego. Pierwszym krokiem analizy jest oznaczenie łącznej zawartości wapnia i magnezu. Wapń i magnez miareczkowane są łącznie za pomocą EDTA wobec wskaźnika - czerni eriochromowej T. Aby zapobiec wytrącaniu się wodorotlenku magnezu alkaliczność środowiska jest utrzymywana za pomocą buforu amonowego przy pH ok. 10.

W drugiej części analizy oznacza się sam wapń. Magnez wytrąca się z roztworu w formie $Mg(OH)_2$ w wyniku zmiany odczynu roztworu do $pH \approx 13$ (pK_1 dla $Mg(OH)_2 = 12,2$) przez dodanie odpowiedniej ilości wodorotlenku sodu. Oznaczenie pozostałego w roztworze wapnia wykonuje się za pomocą EDTA wobec kalcesu jako wskaźnika. Ilość magnezu oblicza się poprzez odjęcie od sumy ilości wapnia i magnezu oznaczonej ilości wapnia.

Polecenia

- A. Wykonaj oznaczenie stężenia roztworu titranta (EDTA) za pomocą mianowanego roztworu $ZnCl_2$ wg przepisu oznaczenia zamieszczonego poniżej.
- B. Wykonaj miareczkowania otrzymanej próbki ($Mg^{2+} + Ca^{2+}$) według przepisu zamieszczonego poniżej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznacz zawartość [g] magnezu i wapnia w badanej próbce.
- C. Rozwiąż zadanie analityczne:

Próbkę stopu o masie 0,5000 g rozpuszczono i rozcieńczono do 250 ml. Z tego roztworu odpipetowano dwie próbki po 50 ml i w jednej oznaczono sumę zawartości miedzi i cynku, zużywając 47,25 ml roztworu EDTA o stężeniu $0,01011 \text{ mol/dm}^3$. Do drugiej dodano cyjanku potasu i formaliny i oznaczono cynk zużywając 32,50 ml tegoż roztworu EDTA. Obliczyć procentową zawartość miedzi i cynku w stopie.

Masy molowe ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Mg – 24,30; Ca – 40,08; Zn – 65,39; Cu – 63,55

(A). Mianowanie roztworu EDTA za pomocą mianowanego roztworu $ZnCl_2$

- Odmierzyć przy pomocy pipety 20 ml soli cynku(II) do kolby stożkowej na 250 ml i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 60 ml. Przed odmierzeniem roztworu Zn pipetę przemyć niewielką ilością roztworu Zn.
- Do kolby dodać 5 ml buforu amonowego i szczyptę wskaźnika (czerni eriochromowej T).
- Biuretę napełnić roztworem EDTA; przed napełnieniem przemyć biuretę niewielką objętością tego roztworu. Biuretę napełnić tak, by nie pozostały w niej żadne pęcherzyki powietrza.
- Ustawić poziom roztworu EDTA w biurecie na kresce zerowej w punkcie 0,00 ml (menisk dolny).
- Następnie kroplami dodawać z biurety roztwór EDTA, ciągle mieszając. Barwa roztworu miareczkowanego będzie się zmieniać z różowej, przez fioletową do niebieskiej.
- Zakończyć miareczkowanie w momencie, gdy roztwór od pierwszej kropli zabarwi się na niebiesko; na skali biurety odczytać objętość zużytego EDTA (z dokładnością do 0,05 ml).
- Wykonać jeszcze dwa analogiczne miareczkowania pamiętając, aby za każdym razem rozpoczynać miareczkowanie od punktu zerowego biurety.
- Z trzech pomiarów obliczyć średnią objętość zużytego roztworu EDTA.
- Obliczyć stężenie molowe roztworu EDTA (z dokładnością do 4-miejsca po przecinku).
- Wypełnić **Tabelę wyników (p.A)**.

(B1) . Oznaczanie łącznej zawartości wapnia i magnezu

- Próbkę otrzymaną do analizy w kolbie miarowej pojemności 250,00 ml uzupełnić wodą do kreski a następnie dokładnie wymieszać.
- Biuretę napełnić titrantem (EDTA) tak by nie pozostały w niej żadne pęcherzyki powietrza i ustawić poziom titranta na kresce zerowej w punkcie 0,00 ml, menisk dolny.
- Do kolbki stożkowej o poj. 250 ml dodać cylindrem 60 ml wody destylowanej, 2 ml buforu amonowego ($NH_4Cl + NH_3 \cdot H_2O$) oraz szczyptę wskaźnika - czerni eriochromowej T do barwy niebieskiej.
- Pipetą jednomiarową przenieść 20,00 ml próbki badanej do kolby stożkowej – zawartość kolbki przybierze barwę różową.
- Próbkę natychmiast po przygotowaniu, ostrożnie i powoli mieszając miareczkować mianowanym roztworem EDTA do całkowitej zmiany barwy roztworu z różowofioletowej na niebieską (zmiana powinna być widoczna po dodaniu jednej kropli titranta). Odczyty wartości zużycia titranta prowadzić z dokładnością do 0,05 ml = 1 kropla roztworu. Otrzymany wynik (V_1) zanotować w tabeli pomocniczej (brudnopis).
- Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

(B2). Oznaczanie zawartości wapnia

- Biuretę napełnić titrantem (EDTA) tak by nie pozostały w niej żadne pęcherzyki powietrza i ustawić poziom titranta na kresce zerowej w punkcie 0,00 ml, menisk dolny.

- Do kolbki stożkowej o poj. 250 ml dodać cylindrem 50 ml wody destylowanej, 20 ml roztworu wodorotlenku sodu oraz szczyptę wskaźnika - kalcesu do barwy niebieskiej.
- Pipetą jednomiarową przenieść 20,00 ml próbki badanej do kolby stożkowej – zawartość kolbki przybierze barwę różową.
- Próbkę natychmiast po przygotowaniu, ostrożnie i powoli mieszając miareczkować mianowanym roztworem EDTA do całkowitej zmiany barwy roztworu z różowofioletowej na niebieską (zmiana powinna być widoczna po dodaniu jednej kropli titranta). Odczyty wartości zużycia titranta prowadzić z dokładnością do 0,05 ml = 1 kropla roztworu. Otrzymany wynik (V_2) zanotować w tabeli pomocniczej (brudnopis).
- Oznaczenie powtórzyć jeszcze dwukrotnie.

Dla punktu B1 i B2, korzystając z wartości średnich objętości zużytego titranta, obliczyć zawartość magnezu [g] oraz wapnia [g] w próbce wydanej do analizy (kolbka o poj. 250 ml).

- Wypełnić **Tabele wyników (p. B)**.

Na stanowisku indywidualnym znajdują się:

- Mianowany roztwór jonów cynku(II) o stężeniu $c_{Zn(II)} = 0,01455 \text{ mol/dm}^3$.
- Roztwór EDTA (stężenie roztworu ustalone indywidualnie wg **polecenia A**).
- Kolbka miarowa o poj. 250 ml zawierająca badany analit (Mg + Ca).
- Biureta o poj. 25 ml.
- Pipeta jednomiarowa o poj. 20 ml.
- 3 kolbki stożkowe (kolbki Erlenmayera).
- Czerń eriochromowa T (**Cz.e.**) – mieszanina z NaCl
- Kalces (**K**) – mieszanina z NaCl.
- Tryskawka z wodą destylowaną, gruszka gumowa/pipetor, mieszadło magnetyczne, zlewki, 2 cylindry miarowe, bibuła.

- Na stanowisku zbiorczym znajduje się:

- Roztwór buforu amonowego.

Uwaga!

1. Oszczędnie gospodaruj roztworami. Opis rozwiązania prowadź starannie i czytelnie. Prace nieczytelne mogą mieć obniżoną punktację.
2. Pamiętaj o konieczności zachowania zasad bezpieczeństwa w trakcie wykonywania analiz.

Czas trwania zawodów: 180 min