

## Ćwiczenie nr 2

dr hab. Marta Struga

### Miareczkowa analiza ilościowa

#### Repetitorium

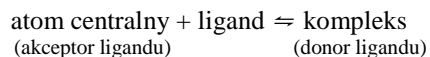
1. Kompleksy – definicja, budowa i podział.
2. Biologicznie ważne kompleksy (pochodne porfiry, chloryny i koryny - hem, hemoglobina, chlorofil, witamina B<sub>12</sub>).
3. Kompleksometria – EDTA.
4. Zastosowanie związków kompleksowych w medycynie.
5. Alkacymetria – krzywe miareczkowania.
6. Iloczyn rozpuszczalności – definicja i zastosowanie.
7. Precypitometria.

#### Repetitorium

##### 1. Kompleksy – definicja, budowa i podział

Twórcą nauki o kompleksach był A. Werner (1893), który stwierdził, że strukturę związku koordynacyjnego metalu (kompleksu) określa nie wartościowość, lecz liczba koordynacyjna metalu.

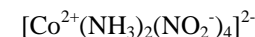
Kompleks składa się z atomu (jonu) centralnego i skoordynowanych wokół niego ligandów. Jonami centralnymi mogą być: Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>+</sup> i inne.



Liczba ligandów związanych z jodem centralnym nosi nazwę liczby koordynacyjnej metalu. Przyjmuje ona najczęściej wartości 4 lub 6, rzadziej 2.

Kompleksy dzielimy na proste i chelatowe (pierścieniowe). Kompleksy proste powstają w wyniku reakcji jonu centralnego z ligandami jednofunkcyjnymi, którymi mogą być np. cząsteczki NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O (hydraty) i jony Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>.

Kompleks może być cząsteczką obojętną, jodem dodatnim lub ujemnym, zależnie od algebraicznej sumy ładunków jonu centralnego i ligandu, np.



Jeżeli jon centralny Me<sup>n+</sup> reaguje z *m* ligandami, to reakcja przebiega stopniowo, tzn. ligandy kolejno przyłączają się do atomu centralnego tworząc szereg kompleksów pośrednich, zanim zostanie utworzony kompleks koordynacyjnie wysycony. W taki stopniowy sposób przebiega np. tworzenie się rodankowych kompleksów żelaza (III):

1.  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$
2.  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_2^+$
3.  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$
4.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$
5.  $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$
6.  $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$

W układzie tworzy się sześć różnych kompleksów, przy czym powstawaniu ostatniego sprzyja duże stężenie ligandów i wyższe pH roztworu.

Reakcje tworzenia się kompleksów w roztworach podlegają w pełni prawu działania mas. Jeśli jon centralny Me tworzy z ligandem L kompleks w reakcji  $\text{Me} + \text{L} \rightleftharpoons \text{MeL}$ , to stała równowagi tworzenia się kompleksu, czyli **stała trwałości** wyraża się wzorem:

$$K' = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}] \cdot [\text{L}]}$$

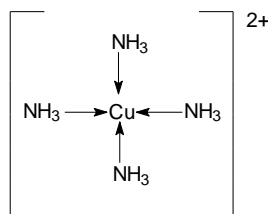
Stałą reakcji dysocjacji kompleksu nazywamy **stałą nietrwałości** kompleksu:

$$K = \frac{[Me] \cdot [L]}{[MeL]}$$

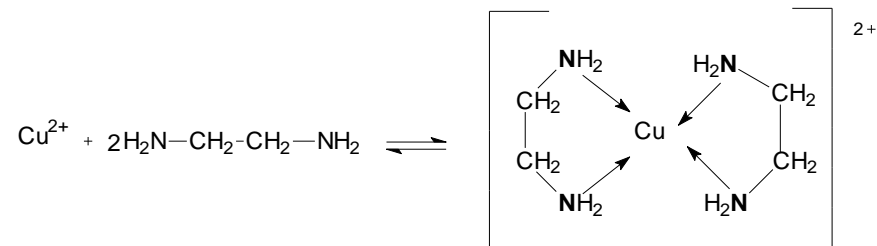
Stała nietrwałości jest wielkością charakterystyczną dla związków kompleksowych. Im wartość liczbowa stałej nietrwałości jest mniejsza, tym kompleks jest trwalszy, czyli w mniejszym stopniu zdysocjowany w roztworze. Wygodne jest podawanie jej wielkości w postaci wykładników stałych nietrwałości pK.

$$pK = -\lg K$$

Siły działające w kompleksach i utrzymujące ich składniki najczęściej wyjaśnia się przy pomocy wiązań koordynacyjnych, które są szczególnym przypadkiem wiązań kowalencyjnych. W wiązaniu koordynacyjnym wiążąca para elektronów pochodzi od atomu ligandowego. Wiązanie takie zwykle oznacza się strzałką biegnącą od atomu ligandowego do metalu,  $Me \leftarrow L$

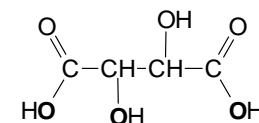


Większość ligandów, w tym przede wszystkim odczynniki organiczne, zawiera więcej niż jeden atom ligandowy w cząsteczce. Są to ligandy wielofunkcyjne, zajmujące więcej niż jedno miejsce w koordynacyjnej sferze metalu. Ligandy wielofunkcyjne, wielokleszczowe, łącząc się z metalami w kompleksy tworzą pierścienie. Kompleksy, w których metal wchodzi w skład pierścienia, nazywa się **kompleksami chelatowymi** (pierścieniowymi). Termin „chelatowy” pochodzi od greckiego słowa *chela* oznaczającego szczypce, kleszcze. Ligandami dwufunkcyjnymi są glicyna ( $NH_2CH_2COOH$ ) i etylenodiamina ( $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ) tzn. że oba atomy donorowe wchodzące w skład jednej cząsteczki uczestniczą w utworzeniu wiązań.

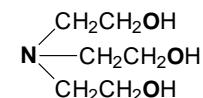


Atomy ligandowe są wyróżnione czcionką pogrubioną.

Ligandem trójfunkcyjnym jest kwas winowy,



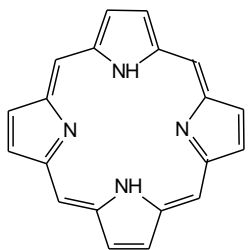
natomiast trietanolamina jest ligandem czterofunkcyjnym.



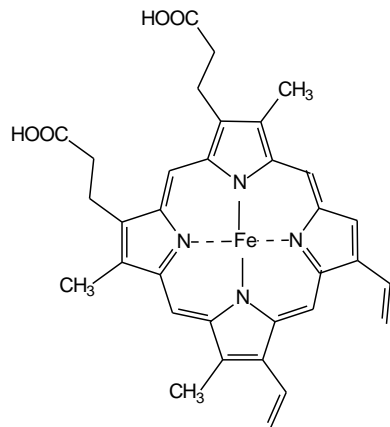
## 2. Biologicznie ważne kompleksy (pochodne porfiry, chloryny i koryny - hem, hemoglobina, chlorofil, witamina B<sub>12</sub>).

Wiele kompleksów spotykanych w przyrodzie ma duże znaczenie biologiczne. Porfiry i ich niearomatyczne analogi są makrocyclicznymi układami występującymi jako składniki ważnych produktów naturalnych.

Podstawowym elementem struktury porfiry jest układ porfiry (układ czterech pierścieni pirolowych powiązanych mostkami metinowymi), a najpospolitszą porfiryną jest protoporfiryna tworząca z żelazem kompleks zwany *hemem*, będący grupą prostetyczną hemoglobin, mioglobin, cytochromów, katalaz i peroksydaz. Hem jest przedstawicielem tzw. grupy metaloporfiry.

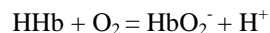
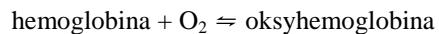


**układ porfiny**



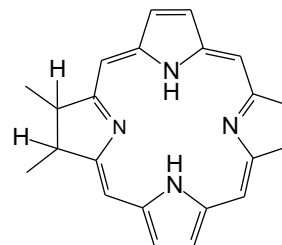
**hem (porfiryra)**

W cząsteczce hemoglobiny, która zbudowana jest z hemu i komponentu białkowego (globiny), atom żelaza jest związany z czterema otaczającymi go atomami azotu, piąte wiązanie koordynacyjne wiąże go z substancją białkową (globiną), szóste natomiast z tlenem tworząc oksyhemoglobinę

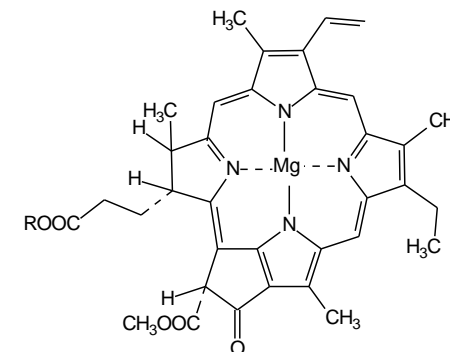


Położenie równowagi tego procesu zależy od ciśnienia tlenu. W płucach, gdzie krew nasycona jest powietrzem, równowaga jest prawie całkowicie przesunięta w prawo. W silnie ukrwionych tkankach, gdzie ciśnienie tlenu jest małe, oksyhemoglobina rozpada się, a wydzielony tlen uczestniczy w procesach utleniania.

Blisko spokrewnione z porfiną są chloryna i koryna.

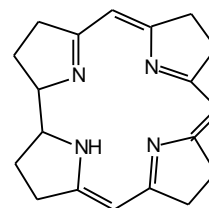


**układ chloryny**

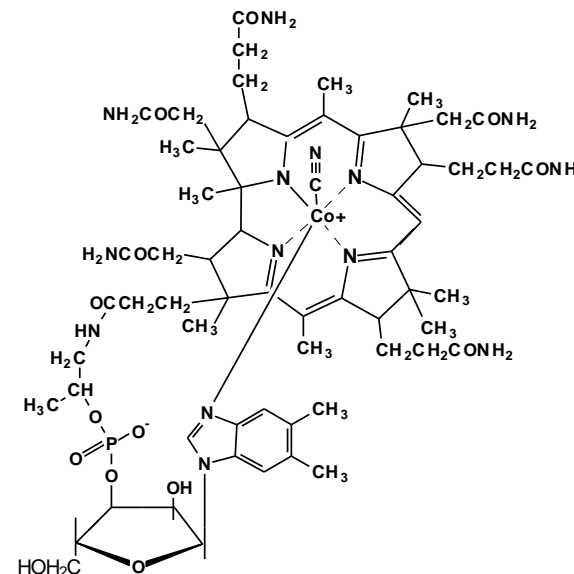


**chlorofil**

Podstawowy szkielet koryny przedstawia wzór:



**układ koryny**



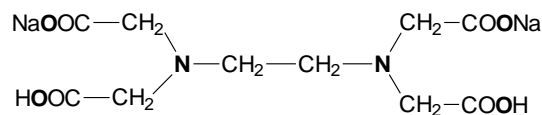
**witamina B<sub>12</sub>**

Najbardziej znanym produktem naturalnym zawierającym szkielet koryny jest witamina B<sub>12</sub>. Układ koryny związany jest kompleksowo z atomem kobaltu.

### 3. Kompleksometria – EDTA

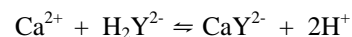
Reakcje tworzenia się kompleksów znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach chemii. Kompleksy proste i chelaty rozpuszczalne w wodzie wykorzystuje się w miareczkowaniach kompleksometrycznych. Wewnętrzne chelaty wykorzystuje się w analizie wagowej, np. strącanie niklu dimetyloglioksymem, roztwory barwnych wewnętrznych chelatów w rozpuszczalnikach organicznych często wykorzystuje się w kolorymetrii. Reakcje kompleksowania wykorzystuje się często do maskowania jonów przeszkadzających w analizie. Pod pojęciem maskowania jonu przeszkadzającego rozumie się przeprowadzenie go w wyniku dodania czynnika kompleksotwórczego w trwały kompleks. Związany w ten sposób jon staje się niezdolny do reakcji zakłócającej prawidłowy przebieg reakcji oznaczania lub wykrywania innego jonu.

Najważniejszą metodą miareczkowania kompleksometrycznego jest miareczkowanie jonów metali mianowanymi (o znanym stężeniu) roztworami EDTA (sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego nazwa zwyczajowa tego kwasu to kwas wersenowy) co pozwala na oznaczenie stężenia tych jonów w roztworze – czyli ilościowego oznaczenia. EDTA jest ligandem sześciofunkcyjnym i reaguje z jonami metali zawsze w stosunku 1 : 1, niezależnie od wartościowości jonu metalu.

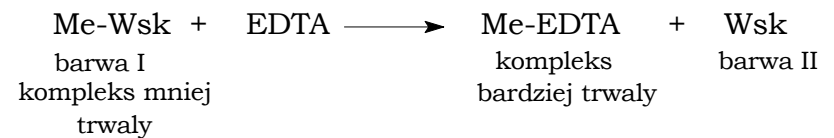


EDTA

Zasady kompleksometrii zobrazować można na przykładzie oznaczania jonów  $\text{Ca}^{2+}$  np. w surowicy krwi za pomocą EDTA (wersenianu disodowego). Jeśli wersenian disodowy oznaczmy wzorem  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , a anion jako  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  to reakcję kompleksowania możemy zapisać następująco:



Miareczkując roztwór oznaczanego metalu mianowanym roztworem EDTA, koniec miareczkowania rozpoznaje się najczęściej stosując barwne wskaźniki kompleksometryczne. Są to substancje organiczne, które przy określonym pH tworzą z jonami metali kompleksy różniące się swym kolorem od zabarwienia samego wskaźnika. Kompleks metalu ze wskaźnikiem kompleksometrycznym musi być odpowiednio mniej trwały niż kompleks tego metalu z EDTA. Jeśli doda się do roztworu metalu wskaźnika, to roztwór zabarwi się na kolor właściwy dla kompleksu metalu z tym wskaźnikiem. Podczas miareczkowania roztworem EDTA odczynnik ten wiąże się najpierw z wolnymi jonami metalu w roztworze badanym, a w końcu wypiera metal z jego kompleksu ze wskaźnikiem kompleksometrycznym, czemu towarzyszy zmiana zabarwienia na kolor charakterystyczny dla wolnego wskaźnika. Zmiana barwy roztworu sygnalizuje punkt końcowy miareczkowania (PK).



Wskaźniki stosowane w kompleksometrii to: granat eriochromowy, czerń eriochromowa, mureksyd.

#### 4. Zastosowanie związków kompleksowych w medycynie

**Detoksykacja** – stosując sztuczne związki chelatujące możemy usunąć z organizmu obce i szkodliwe dla niego kationy będące truciznami, np.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Dekontaminacja** – usuwanie z organizmu nuklidów promieniotwórczych w postaci związków kompleksowych.

**Konserwacja krwi** – kompleksowanie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  odpowiedzialnych za krzepnięcie krwi przy użyciu cytrynianów lub EDTA.

### 5. Alkacymetria – krzywe miareczkowania

**Alkacymetria** to dział analizy miareczkowej, w którym wyróżniamy: **alkalimetrię** – oznaczanie kwasów za pomocą zasad i **acydometrię** – oznaczanie zasad za pomocą kwasów.

Podstawową reakcją w alkacymetrii jest reakcja jonów wodorowych, pochodzących od kwasów, z jonami wodorotlenowymi, pochodzącymi od zasad, w wyniku której tworzą się słabo zdysocjowane cząsteczki wody:



W alkacymetrii wykorzystuje się fakt, że kwas i zasada reagują ze sobą z zachowaniem stechiometrii. Na jeden mol jednowodorotlenowej zasady zużywa się jeden mol jednoprotonowego kwasu. Wobec tego znając objętość roztworu, który miareczkowaliśmy, oraz jego stężenie, możemy łatwo obliczyć stężenie roztworu badanego.

Przebieg zobojętniania kwasu przez zasadę lub odwrotnie obserwuje się wizualnie przez zastosowanie odpowiednio dobranego wskaźnika (indykatora), którego zmiana barwy wskazuje na zakończenie reakcji. Punkt, w którym następuje zmiana barwy wskaźnika, nosi nazwę punktu końcowego miareczkowania (PK).

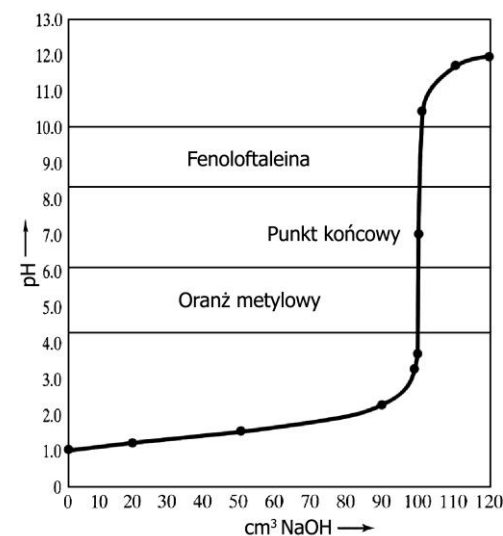
W oznaczeniach alkacymetrycznych można przeprowadzać:

- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą
- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem
- miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą
- miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

W każdym z tych przypadków, w miarę wprowadzania substancji miareczkującej, w roztworze zachodzą zmiany stężenia jonów wodorowych lub wodorotlenowych, następuje więc zmiana pH roztworu. Zmiany pH, następujące podczas miareczkowania można przedstawić graficznie: na osi x oznacza się ilości zużytego roztworu mianowanego, na osi y - pH. Ilościowy przebieg zmian pH w roztworze podczas miareczkowania odzwierciedla *krzywa miareczkowania*, która przedstawia zmiany pH roztworu w zależności od objętości zużytego roztworu miareczkującego. Podczas miareczkowania mianowany roztwór kwasu lub zasady wprowadza się do analizowanej próbki w takiej ilości, aby uchwycić moment, kiedy reagenty przereagują w ilościach stechiometrycznych. Moment, kiedy reagenty występują w ilościach stechiometrycznych nosi nazwę **punktu równoważnikowego (PR)**.

#### **Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą**

Mocne zasady i mocne kwasy są całkowicie zdysocjowane, a więc stężenie jonów wodorowych jest praktycznie równe stężeniu kwasu.



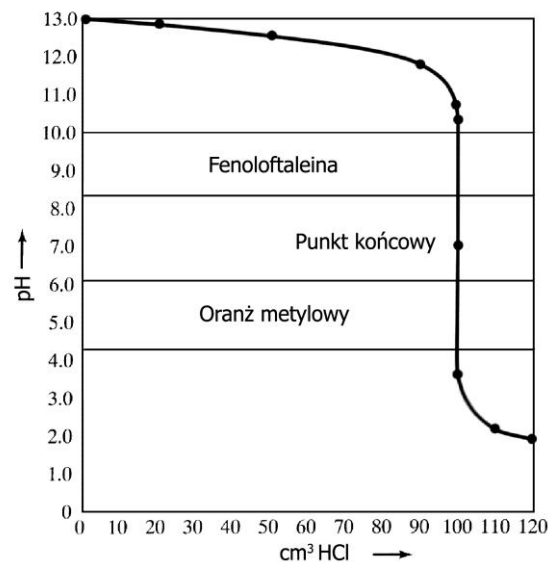
W punkcie równoważnikowym (ilość zasady równoważy ilość kwasu) tworzy się niehydrolizująca sól i woda, a więc stężenie jonów wodorowych w tym punkcie równe jest  $[H_3O^+] = 0,0000001 \text{ mol/dm}^3$  ( $pH = 7$ ). Dalej, mały nadmiar zasady powoduje wzrost  $pH$  powyżej 7.

W pobliżu punktu równoważnikowego następuje gwałtowny skok  $pH$  po dodaniu niewielkiej ilości roztworu mianowanego. Różnice wartości  $pH$  przed osiągnięciem i po przekroczeniu punktu równoważnikowego wywołana niewielkim dodatkem ilości odczynnika miareczkującego, nazywa się **skokiem miareczkowania**.

Wielkość tego skoku zależy od stężenia substancji reagujących - jest on większy, gdy miareczkuje się roztwory o większym stężeniu.

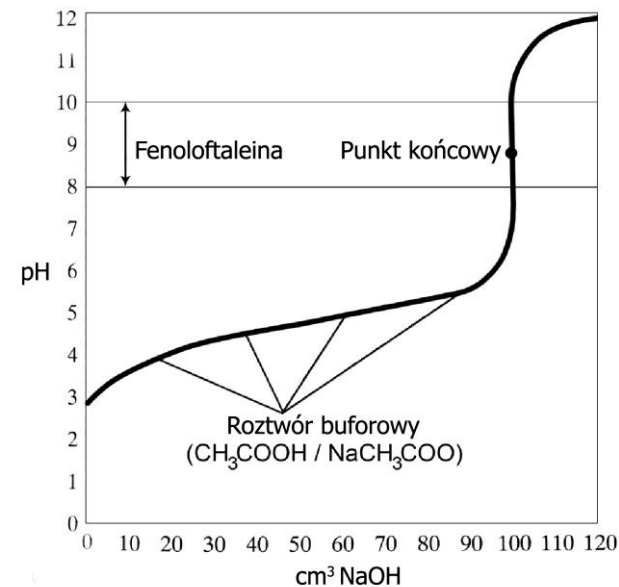
#### **Miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem**

Krzywa miareczkowania mocnej zasady mocnym kwasem przedstawia poniższy wykres.



#### **Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą**

Krzywa miareczkowania przy miareczkowaniu słabego kwasu mocną zasadą będzie miała przebieg jak na rysunku.



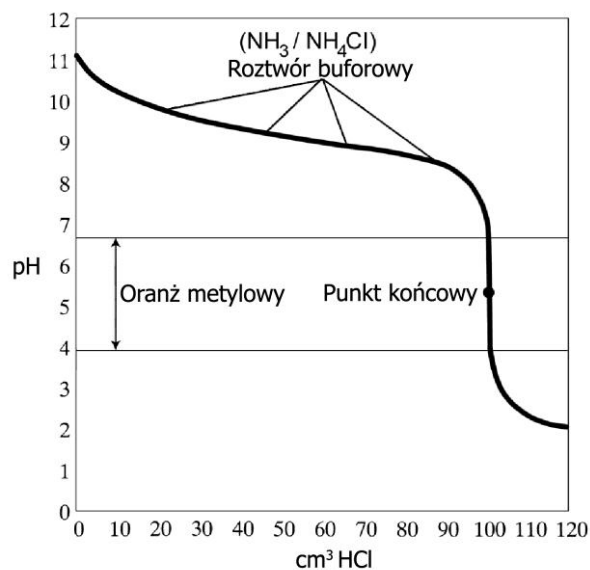
W początkowym punkcie stężenie jonów wodorowych nie jest równe stężeniu molowemu kwasu, ponieważ miareczkowany kwas jest kwasem słabym a to oznacza, że jest w niewielkim stopniu zdysocjowany. Stężenie jonów wodorowych w tym przypadku zależy od stałej dysocjacji kwasu  $K_a$ .

Po wprowadzeniu do roztworu pewnej ilości zasady tworzy się sól i pozostaje nadmiar słabego kwasu. Tworzy się roztwór buforowy.

W punkcie równoważnikowym (PR) reagenty występują w ilościach stechiometrycznych a sól (pochodzi od słabego kwasu i mocnej zasady), która powstawała podczas miareczkowania nadaje roztworowi odczyn zasadowy. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego (PR) w roztworze pojawia się nadmiar

wprowadzonej zasady i jej sól. Odpowiednim wskaźnikiem dla takiego miareczkowania jest fenoloftaleina.

Krzywa miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem jest zwierciadlanym odbiciem krzywej miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą.



#### Kwasowość aktualna i potencjalna.

Kwasowość **aktualna** (wolna) wyraża aktualne stężenie jonów wodorowych, które w roztworze występują w postaci swobodnych jonów  $[H_3O^+]$ . Kwasowość aktualną można wyznaczyć przez pomiar pH roztworu.

Kwasowość **potencjalna** (ogólna, całkowita) jest sumą wolnych jonów wodorowych i protonów związanych w cząsteczkach kwasu niezdisocjowanego, które w reakcji z zasadami ulegają zobojętnieniu. Kwasowość potencjalną oznacza się na drodze ilościowego zobojętnienia (miareczkowania) roztworu kwasu roztworem zasady.

### 6. Iloczyn rozpuszczalności

Jeżeli jon  $A^+$  reaguje z jonem  $B^-$  z wytworzeniem trudno rozpuszczalnego związku AB, to stała równowagi reakcji odwracalnej:



wyrażają się wzorami:

$$I \quad K_{\text{strącenia}} = [AB] / [A^+] \cdot [B^-]$$

$$II \quad K_{\text{rozpuszczania}} = [A^+] \cdot [B^-] / [AB] \quad \text{gdzie } K - \text{stałe.}$$

W przypadku trudno rozpuszczalnych osadów szczególnie duże znaczenie praktyczne ma stała rozpuszczania dla tych reakcji. We wzorze II  $[AB]$  jest wielkością stałą, zatem wzór ten można uprościć do postaci:

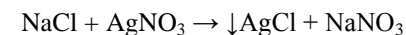
$$IR_{AB} = [A^+] \cdot [B^-]$$

Wielkość  $IR_{AB}$  określana jest **iloczynem rozpuszczalności** trudno rozpuszczalnej substancji AB. Określa się go jako iloczyn stężeń jonów trudno rozpuszczalnego elektrolitu w roztworze nasyconym. Iloczyn rozpuszczalności dla odpowiednich elektrolitów jest w danej temperaturze wielkością stałą. Przekroczenie tej wartości przez dodanie innego elektrolitu o wspólnym jonie powoduje wytrącenie się osadu.

### 7. Precipitometria

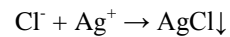
Reakcje strącania osadów trudno rozpuszczalnych wykorzystywane są w analizie objętościowej strąceniowej zwanej **precipitometrią**.

Jedną z metod analizy strąceniowej jest **argentometria**, która opiera się na reakcjach powstawania trudno rozpuszczalnych soli srebrnych. Argentometrycznie oznacza się między innymi chlorki na podstawie reakcji

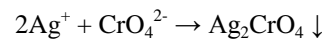


Oznaczenie to przeprowadza się dwiema metodami – bezpośrednio (metodą Mohra) i pośrednią (metoda Volharda).

-metoda Mohra: polega na bezpośrednim miareczkowaniu chlorków za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra, wobec chromianu (VI) potasu jako wskaźnika. W metodzie tej mamy do czynienia z reakcją chlorków z jonami srebra, w wyniku której wytrąca się biały osad chlorku srebra:



Po osiągnięciu punktu równoważnikowego nadmiar jonów srebra reaguje z jonami chromianu (VI), tworząc trudno rozpuszczalny czerwony osad chromianu (VI) srebra.



- metoda Volharda: strącamy chlorek w postaci  $\text{AgCl}$  za pomocą nadmiaru mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Następnie nadmiar  $\text{AgNO}_3$  odmiareczkuje się mianowanym roztworem rodanku amonu  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Wskaźnikiem sygnalizującym równoważnikowe przereagowanie azotanu srebra z rodankiem amonu są jony żelaza trójwartościowego  $\text{Fe}^{3+}$  pochodzące z alunu żelazowo-amonowego  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Jon żelaza z nadmiarem jonów rodankowych daje związek  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  o krwistej barwie. Roztwór, w którym przebiega reakcja azotanu srebra  $\text{AgNO}_3$ , jest bezbarwny. Z chwilą wyczerpania się jonów srebra i pojawienia się w roztworze  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  roztwór staje się lekko czerwony. W czasie oznaczania zachodzą reakcje:

