



KOMPLEKSOMETRIA



KOMPLEKSOMETRIA

Arhenius – związki jonowe

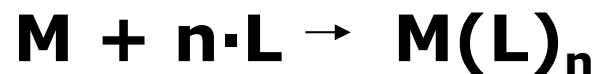
**Werner (1893) – związki kompleksowe.
Strukturę związku określa nie wartościowość
lecz liczba koordynacyjna**

***Miareczkowanie kompleksometryczne oparte
jest na reakcjach analitycznych z użyciem w
charakterze titrantu odpowiedniego
odczynnika kompleksotwórczego, który z
jonem oznaczanym tworzy trwały kompleks o
jednoznacznym składzie chemicznym***

reakcje wymiany ligandów



KOMPLEKSOMETRIA



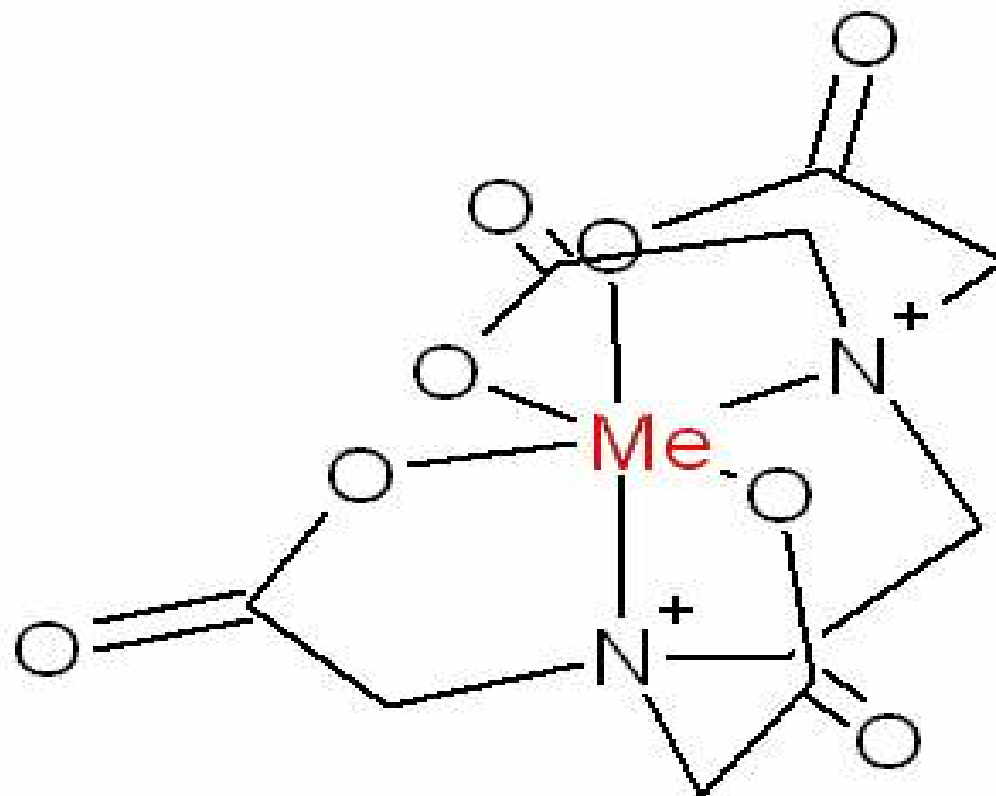
M - atom centralny, akceptor ligandu
(akceptor pary elektronów - kwas
Lewisa)

L - ligand, czynnik kompleksotwórczy
(titrant) może być to jon lub cząsteczka
obojętna (donor pary elektronów - zasada
Lewisa)

M(L)_n - kompleks

n - liczba koordynacyjna

Kompleksometria





Kompleksometria

atomy ligandowe (najczęściej O; N; S) - wiążą się bezpośrednio z metalem (pierwiastki elektroujemne)

O: H_2O , OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} , RO^- , R_2O ;

N: H_3N , H_2N^- , RC:NOH , RNH_2 ;

S: H_2S , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^-



Kompleksometria

n - liczba koordynacyjna

zależy od:

- **budowy elektronowej,**
- **miejsca w układzie okresowym**
- **symetrii przestrzennej i**
- **upakowania.**



Kompleksometria

**n=2 - kompleksy Ag: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,
Cu i Au**

**n=4 - tetraedr (Be, B, Zn, Cd) lub
płaska (Ni, Cu, Pd)**

n=6 - oktaedr

**n=8 - kompleksy wolframu, osmu,
toru i uranu**



Kompleksometria

Liczba koordynacyjna zgadza się często z liczbą par elektronów, która nadaje jonowi metalu konfigurację najbliższego, cięższego gazu szlachetnego.

**Przykład: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
jon Co^{3+} (ma 24 elektrony) +
6 cząsteczek NH_3 dostarcza 12
elektronów
razem 36 elektrony, tyle co krypton.**



Grupy odczynników kompleksujących

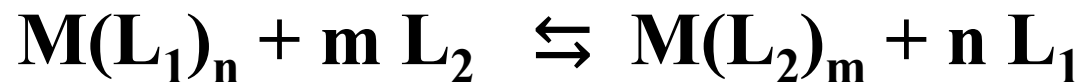
ligandy jednofunkcyjne (tylko jeden atom ligandowy w cząsteczce) - NH_3 ; SCN^- ; H_2O

kompleksy proste:

- ✓ **aminokompleksy $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ - tetraaminomiedziowy;**
 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ - diaminosrebrowy;
- ✓ **cyjanokompleksy - żelazo i żelazicyjanki**
- ✓ **kompleksy rodankowe (z żelazem)**
- ✓ **akwokompleksy**



Grupy odczynników kompleksujących



bardziej trwały kompleks; czasem zmiana liczby koordynacyjnej

Czasem **kompleksy mieszane, heteroligandowe** –





Grupy odczynników kompleksujących

2. **ligandy wielofunkcyjne**

- ✓ **ligandy wielokleszczowe** (atomy ligandowe + grupy kwasowe); trwalsze niż proste, większa zmiana entropii;
- ✓ **chelaty** - jeśli w cząsteczce ligandu atomy ligandowe i grupy kwasowe są tak usytuowane, że tworzą trwałą beznaprężeniową pierścień (5, 6 atomów); chelaty elektroujemne i elektrododatnie służą do maskowania;
- ✓ **chelaty wewnętrzne** - kompleks elektrycznie obojętny (ze skompensowanym ładunkiem)



Grupy odczynników kompleksujących

2. **ligandy wielofunkcyjne**

grupy solotwórcze:

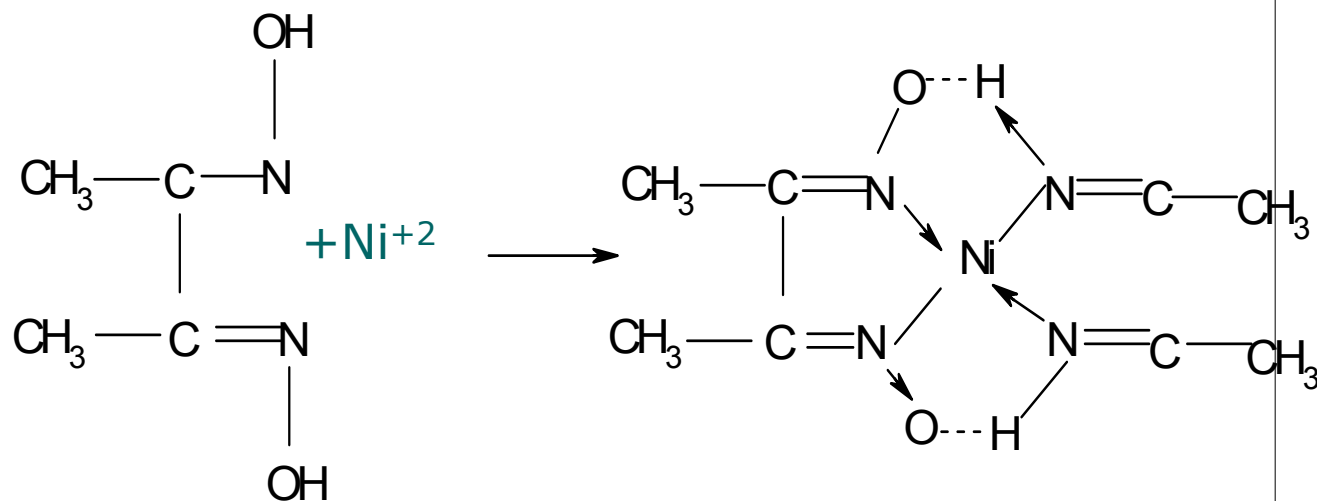
hydroksylowa (-OH), tiolowa (-SH), karboksylowa (-COOH), oksymowa (-NOH)

sole wewnętrzkompleksowe:

- nie rozpuszczają się w wodzie, ale w rozpuszczalnikach niepolarnych (CCl_4 , CHCl_3);**
- wykorzystywane do ekstrakcji i w analizie wagowej.**

Grupy odczynników kompleksujących

- ✓ **kompleks jednordzeniowy $M(L)_n$**



**Dimetyloglioksym różowy osad - analiza wagowa
bądź też ekstrakcja rozpuszczalnikiem
organicznym $F = 0,2032$**



Grupy odczynników kompleksujących

- ✓ **kompleksy wielordzeniowe**
- ✓ **M_0L_n (struktura łańcuchowego polimeru), np. pirogalol i Bi^{3+} lub Sb^{3+}**
- ✓ **Uwarunkowania sferyczne, nie rozpuszczają się w wodzie**



Kompleksometria

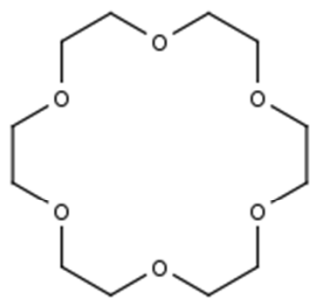
- **Związki makrocycliczne**
- **Co najmniej 9 atomów w pierścieniu**
- **Co najmniej 3 heteroatomy (O, N, S)**
- **Etery koronowe:**
- **Koronandy, kryptandy i sferandy**
- **Koronaty i kryptaty**



Etery koronowe

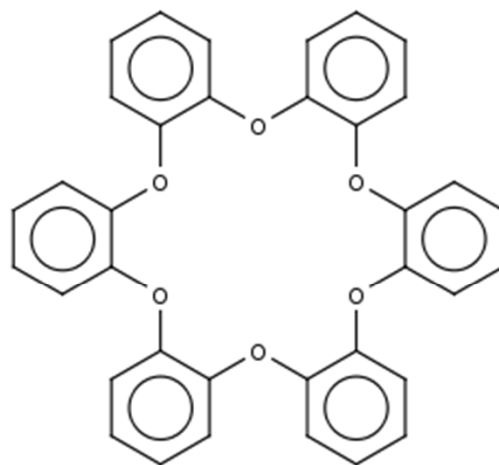
- **Związki te, zależnie od ich budowy dzieli się na:**
- **koronandy** – w których występuje układ monocykliczny
- **kryptandy** – w których występuje układ bicykliczny
- **sferandy** – które posiadają układ mono- lub bicykliczny oraz ugrupowania usztywniające całą strukturę.

Etery koronowe



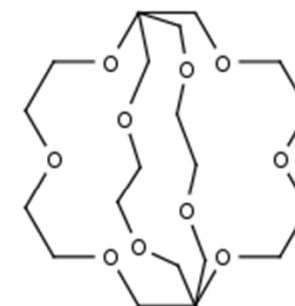
koronand

[18]crown[6]



sferand

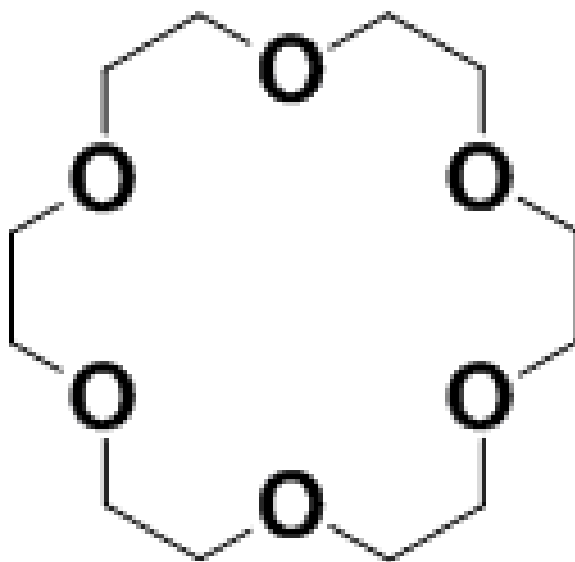
heksabenzocrown[6]



kryptand

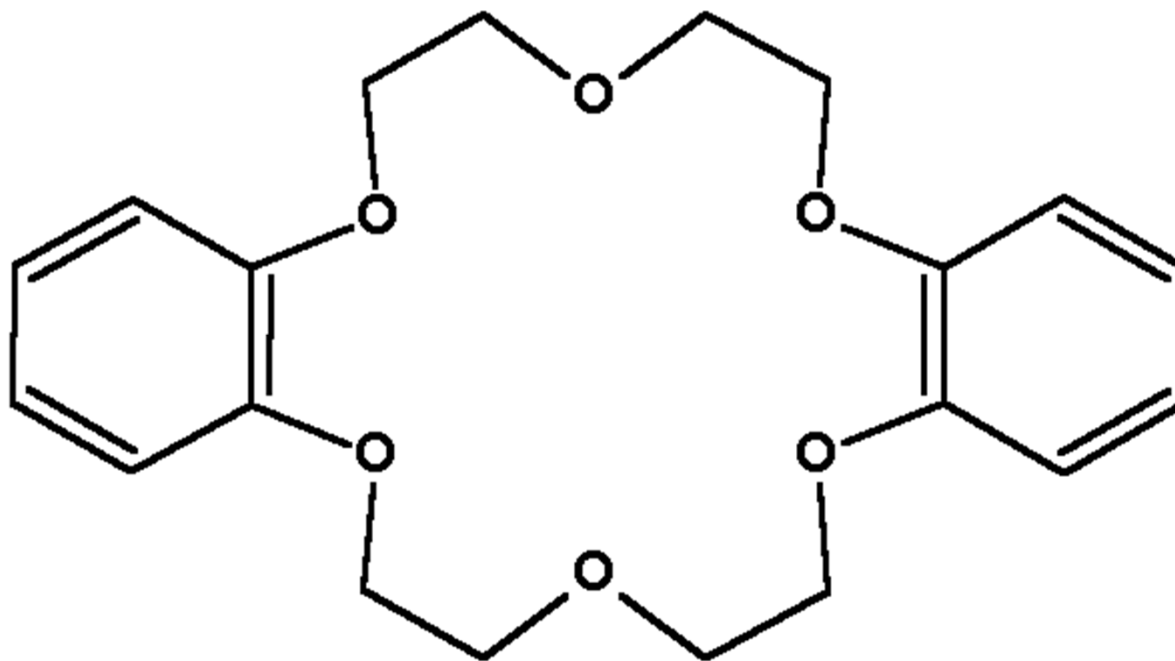
[2,2,2,3,3]bicyclo[10]crown[30]

Eter koronowy



18-korona-6

Eter koronowy

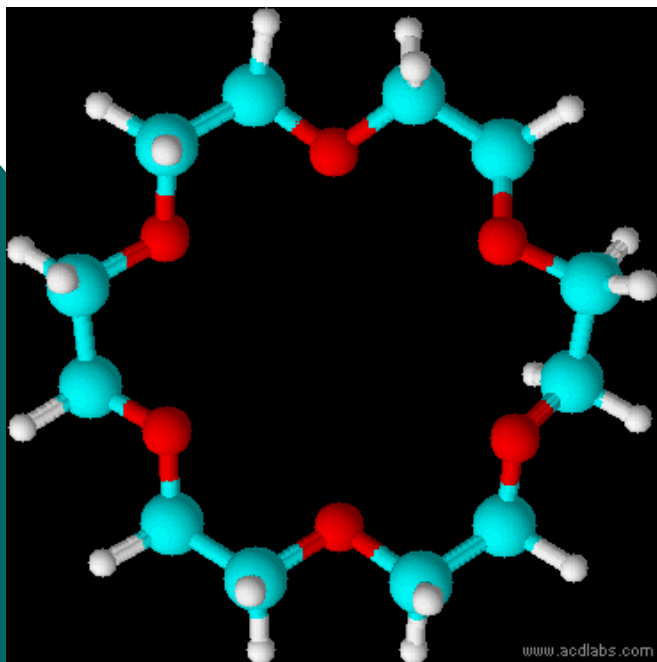


dibenzo-18-korona-6



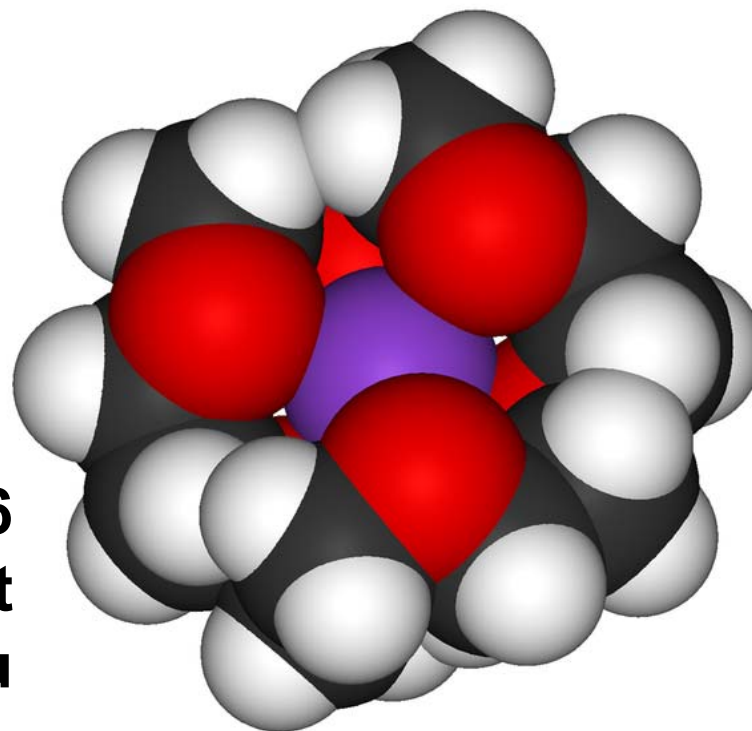
Makrocykle

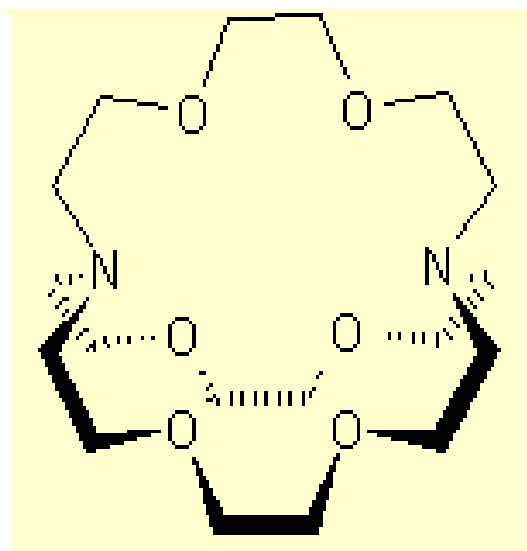
- **Niektóre związki makrocykliczne, np. **kryptandy****
- **tworzą trójwymiarową wnękę, w której mogą się lokować kationy o dopasowanym rozmiarze.**



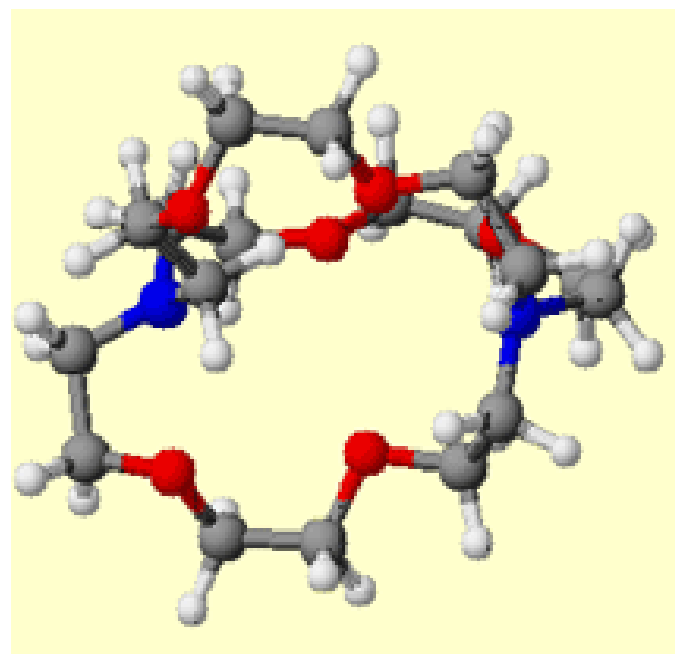
Model cząsteczki 18-korony-6. Ten eter koronowy może tworzyć trwałe kompleksy z jonami metali alkalicznych. Stałe trwałości kompleksów z Na^+ , K^+ , Rb^+ mają wartość do 10^5 do 10^6 .

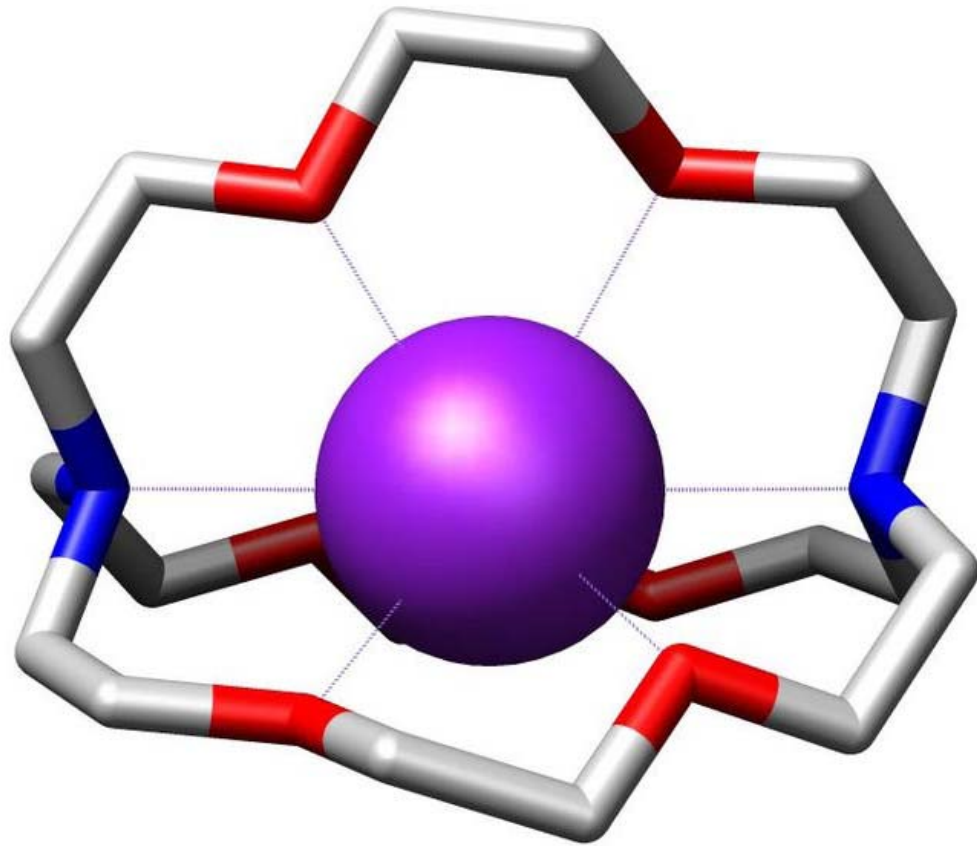
Kompleks eteru 18-korona-6 z kationem potasu, koronat potasu





**kryptand
2,2,2**





Kompleks kryptandu 2,2,2 z kationem, potasu. Kryptat potasu



Kompleksometria

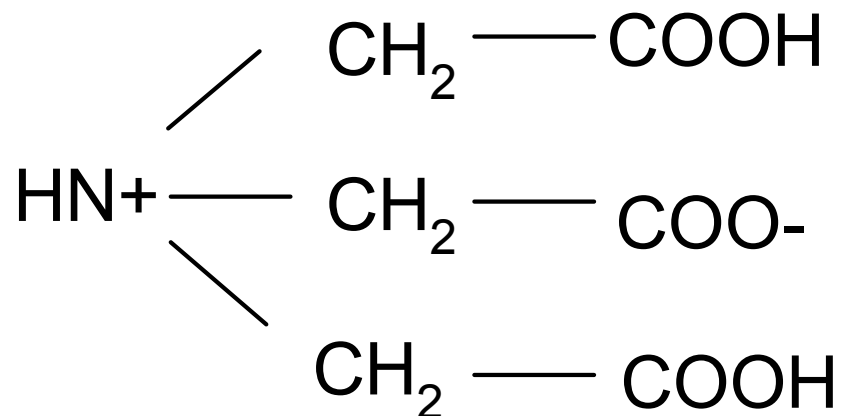
- **Selektywność zależy od:**
- **rozmiaru i kształtu wnęki,**
- **jej dopasowania do rozmiaru jonu metalu,**
- **rodzaju heteroatomów,**
- **ich gęstości elektronowej,**
- **kompatybilność jonu metalu z atomem donora.**

Grupy odczynników kompleksujących

3. **KOMPLEKSONY** pochodne kwasów aminopolikarboksylowych

1/ Komplekson I

kwas aminotrioctowy (NTA)

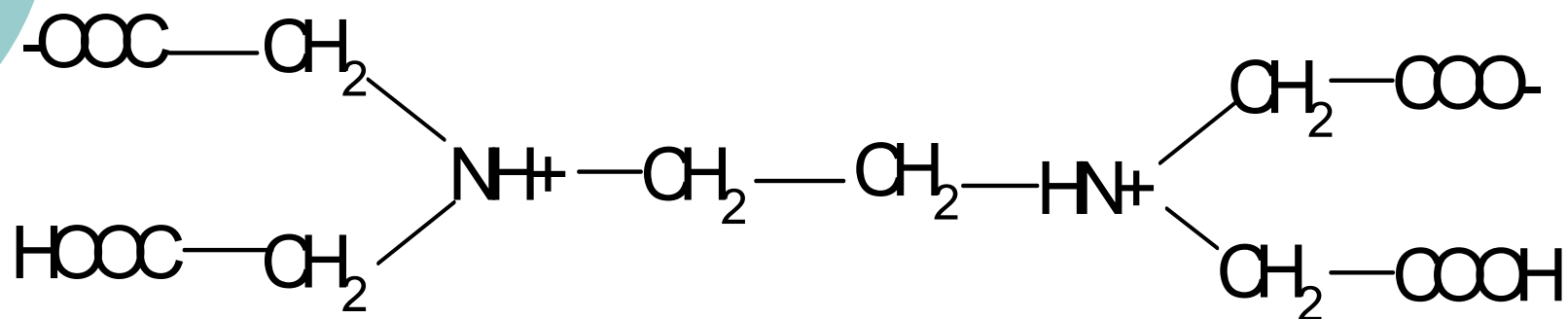


H₃Y- ligand czterokleszczowy

Grupy odczynników kompleksujących

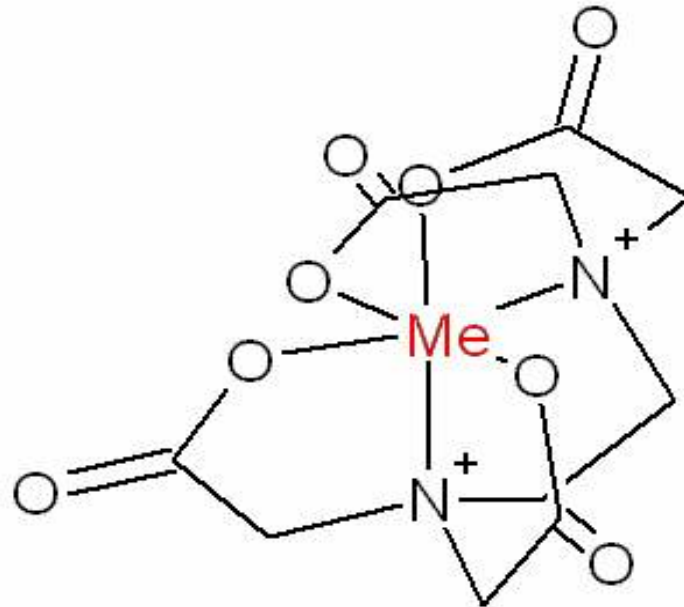
2/ Komplekson II

kwask etyleno-diamino N,N'-tetraoctowy



H₄Y- ligand sześciokleszczowy

Kompleksometria



**Sól sodowa kwasu
dietylenoaminotetraoctowego**
3/ Komplekson III EDTA; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(95 % wszystkich zastosowań)



Cechy charakterystyczne kompleksonu III

- 1. Jest odczynnikiem bardzo trwałym (titrant o trwałym mianie)**
- 2. Łatwo rozpuszczalny w wodzie**
- 3. Tworzy stosunkowo trwałe kompleksy chelatowe z wieloma jonami metali wielowartościowych (duży skok krzywej miareczkowania)**
- 4. Powstałe kompleksy są bezbarwne jeśli sam metal nie ma właściwości chromoforowych (możliwość stosowania barwnych wskaźników)**

Cechy charakterystyczne kompleksonu III

5. **Reaguje z jonami metali wielowartościowych w stosunku 1:1, niezależnie od wartościowości.**



W przypadku kationu czterowartościowego powstały kompleks jest chelatem wewnętrznym z zerowym ładunkiem elektrycznym.

6. **Równowaga reakcji kompleksowania zależy od pH roztworu, co pozwala a łatwe sterowanie przebiegiem reakcji.**



Zastosowania EDTA

- odczynnik kompleksujący w chemii analitycznej,
- środek zmiękczający wodę,
- środek konserwujący żywność
(wiązanie kationów metali ciężkich - kofaktorów niepożądanych enzymów),

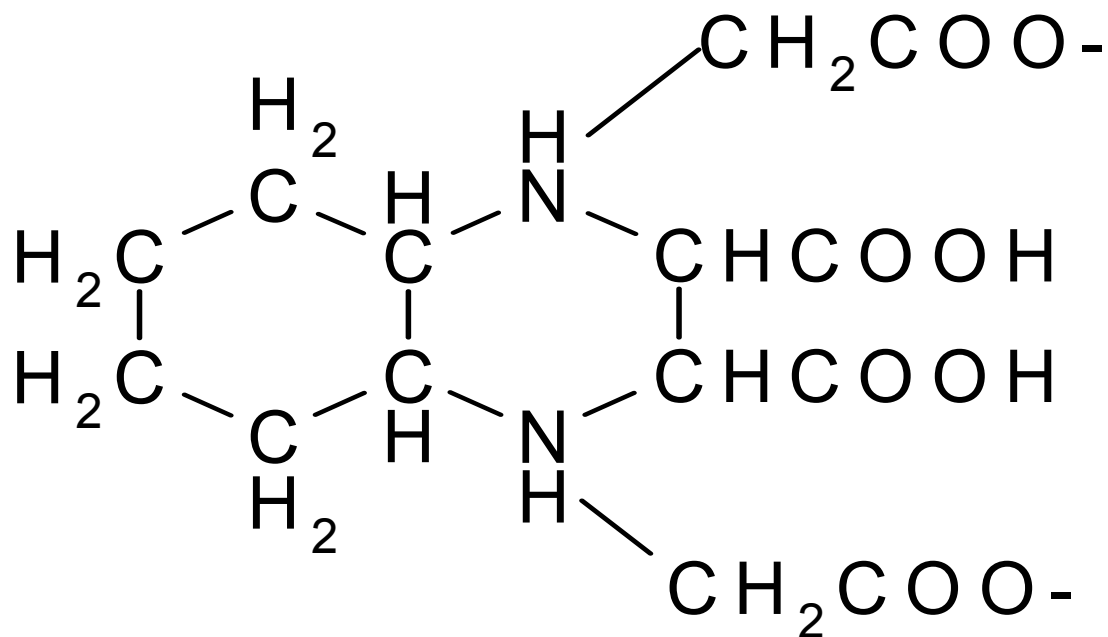


Zastosowania EDTA

- składnik roztworów buforowych,
- zapobieganie pozaustrojowemu krzepnięciu krwi (wiązanie jonów wapnia),
- stosowany jako odtrutka w zatruciach metalami ciężkimi,
- stosowany w nawozach mikroelementowych,
- inhibitor metaloproteaz.

Grupy odczynników kompleksujących

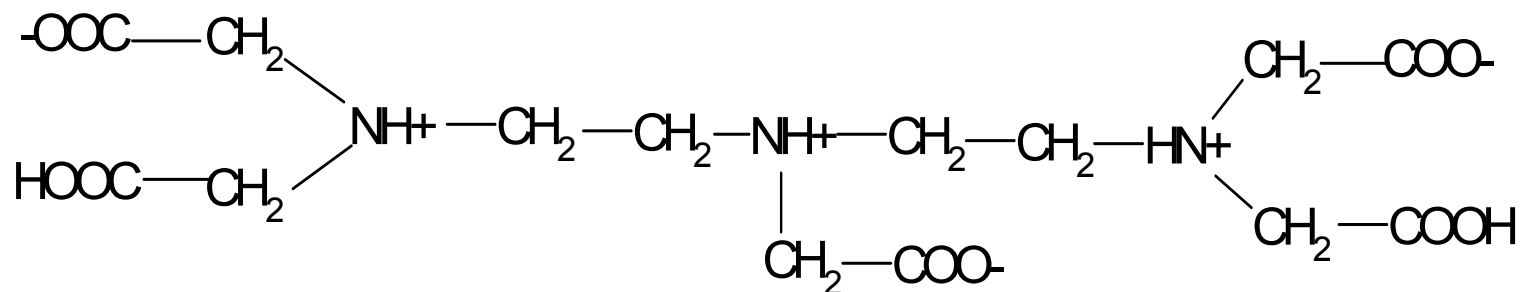
4/ kwas 1,2-diaminocykloheksano N,N'- tetraoctowy (DCTA)



ligand sześciokleszczowy (b. trwałe kompleksy)

Grupy odczynników kompleksujących

5/ kwas dietyleno-triamino-pentaoctowy (DTPA)



**trwałe kompleksy oktaedryczne z
pierwiastkami z grupy lantanowców i
aktynowców**



Tworzenie się i trwałość kompleksów

- 1. Wiązania w kompleksach – koordynacyjne:**
 - **wiązania kowalencyjne - para elektronów pochodzi od atomu ligandowego (trwalsze) - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$**
 - **elektrostatyczne $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$**



Tworzenie się i trwałość kompleksów

2. Trwałość wiązania:

- **typ wiązania,**
- **ładunek i promień atomu akceptora elektronów,**
- **natura atomu-donora i cząsteczki, której część on stanowi**
- **tworzenie pierścieni,**
- **charakter kompleksu (kationowy, anionowy, obojętny),**
- **skład rozpuszczalnika.**



Tworzenie się i trwałość kompleksów

- 3. Stopniowe tworzenie się związków kompleksowych**
amoniak z Cu, Ni, Co, Zn, Cd -
od 1 - 4 do 6
 $[\text{FeSCN}]^{2+}$ do $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$
(koordynacyjnie wysyceny)
- 4. Wpływ pH**
Ligandy - słabe kwasy $\text{HR} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^-$
w środowisku kwaśnym tylko bardzo trwałe związki kompleksowe w środowisku alkalicznym - mniej specyficzne (Zn a Ca)



Tworzenie się i trwałość kompleksów

- **Warunkowe stałe równowagi reakcji**



[ML] – STĘŻENIE KOMPLEKSU W ROZTWORZE

[M] – STĘŻENIE METALU W ROZTWORZE POZA [ML]

[L] – STĘŻENIE LIGANDU POZA [ML]

$$K = \frac{[M] \cdot [L]}{[ML]}$$

Warunkowa stała nietrwałości



Tworzenie się i trwałość kompleksów

- **Warunkowa stała trwałości**

$$K' = \frac{1}{K}$$

$$K' = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

- **Miarą trwałości kompleksu jest wartość liczbowa pK, czyli wykładnika stałej nietrwałości kompleksu (im pK większe tym kompleks trwalszy)**

$$pK = - \lg K = \lg K' = - \lg[M] - \lg[L] + \lg[ML]$$

Tworzenie się i trwałość kompleksów





Wskaźniki kompleksometryczne

dwubarwne wskaźniki kompleksometryczne

$pK < 7$

$pH \sim 10$ - czerń eriochromowa T (bufor amoniakalny)
(barwnik azowy - 3 atomy ligandowe)



$pH \sim 13$ - mureksyd – środowisko NaOH lub KOH
(kwas purpurowy) - ligand pięciokleszczowy
 CaH_3F (różowy) \rightarrow H_3F^{2-} (fioletowy)

jednobarwne wskaźniki kompleksometryczne

barwny kompleks z metalem, bezbarwny bez metalu



Tworzenie się i trwałość kompleksów

4. Labilność i bezwładność kompleksów (często związane z naturą jonu centralnego)

- **kompleksy labilne - szybkie powstawanie**
- **kompleksy bezwładne (inertne, bierne) - wolne powstawanie (Cr, Ni, Pt)**

Obniżenie się labilności - wzrost kowalencyjnego charakteru wiązania (często trwalsze)



Związki kompleksowe barwne

- a) deformacja struktury elektronowej ligandu lub jonu metalu;
- b) ligand ma grupy chromoforowe
 $>C=C<$; $>C=O$; $-N=N-$
- c) zmiana zabarwienia ze wzrostem intensywności
- d) metal ma działanie chromoforowe:
Fe, Cu, Ni, Co, Cr, V
- e) powstaje ugrupowanie chromoforowe
(nadfiolet \rightarrow widzialne)
- f) grupy auksochromowe wzmacniają :
 $-NH_2$; $-CH_3$; $-Cl$; $-Br$



Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego

$$-\lg[M] = p[M] = f(v_L)$$

Założenia upraszczające:

1. Reakcja analityczna ma prostą postać
 $M + L = ML$
2. Kompleks jest dostatecznie trwały
($pK > 10$)
3. Początkowe stężenie $c_M = c_L$
przed PR (można nie uwzględniać stężeń
M i L wynikających z dysocjacji ML)



Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego

$$[M] = \frac{c_M \cdot v_0 - c_L \cdot v_t}{v_0 + v_t}$$

Dla $c_M = c_L$

$$pM = -\lg c_M \cdot \frac{v_0 - v_t}{v_0 + v_t} = -\lg \left[c_M \cdot \frac{v_0}{v_0 + v_t} \cdot (1 - f) \right]$$

Przed PR przebieg krzywej zależy od c_M

Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego

w pobliżu PR i w PR należy uwzględnić stężenia [M] i [L] wynikające z dysocjacji kompleksu
założenia:

$$[M]_{PR} = [L]_{PR}$$

$$[ML] = c_M/2$$

$$K' = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} = \frac{c_M}{2 \cdot [M]^2}; \quad [M] = \sqrt{\frac{c_M}{2K'}}$$

Wniosek : Położenie PR zależy od K' i od c_M

$$pM = -\frac{1}{2} \lg \frac{c_M}{2K'} = \frac{1}{2} \lg \frac{2K'}{c_M}$$

Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego

po PR

założenia:

$$[L] = c_L \cdot \frac{v_t - v_0}{v_0 + v_t} \qquad [ML] = c_L \cdot \frac{v_0}{v_0 + v_t}$$

$$[M] = \frac{[ML]}{K' \cdot [L]} = \frac{c_L \cdot \frac{v_0}{v_t + v_0}}{K' \cdot c_L \cdot \frac{v_t - v_0}{v_0 + v_t}} = \frac{v_0}{K' \cdot (v_t - v_0)}$$

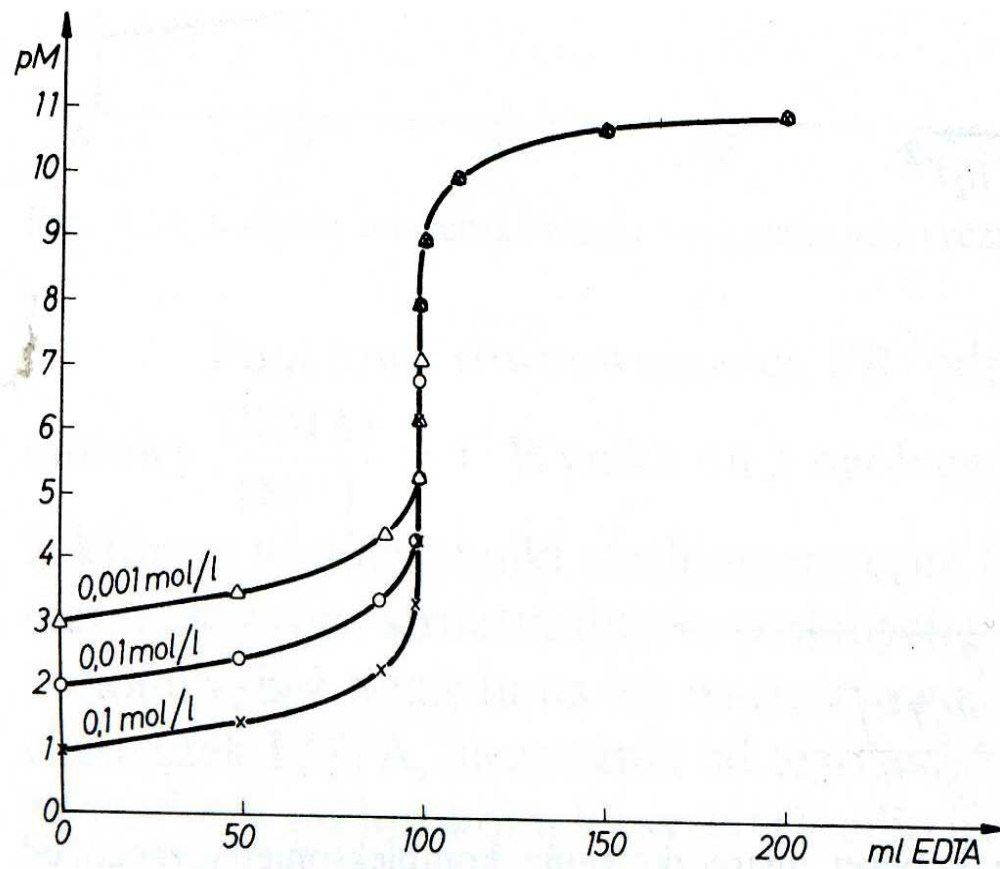
$$pM = -\lg [M] = -\lg \frac{v_0}{K' \cdot (v_t - v_0)} = \lg \left(K' \cdot \frac{v_t - v_0}{v_0} \right)$$

Wniosek: Przebieg krzywej zależy od K'



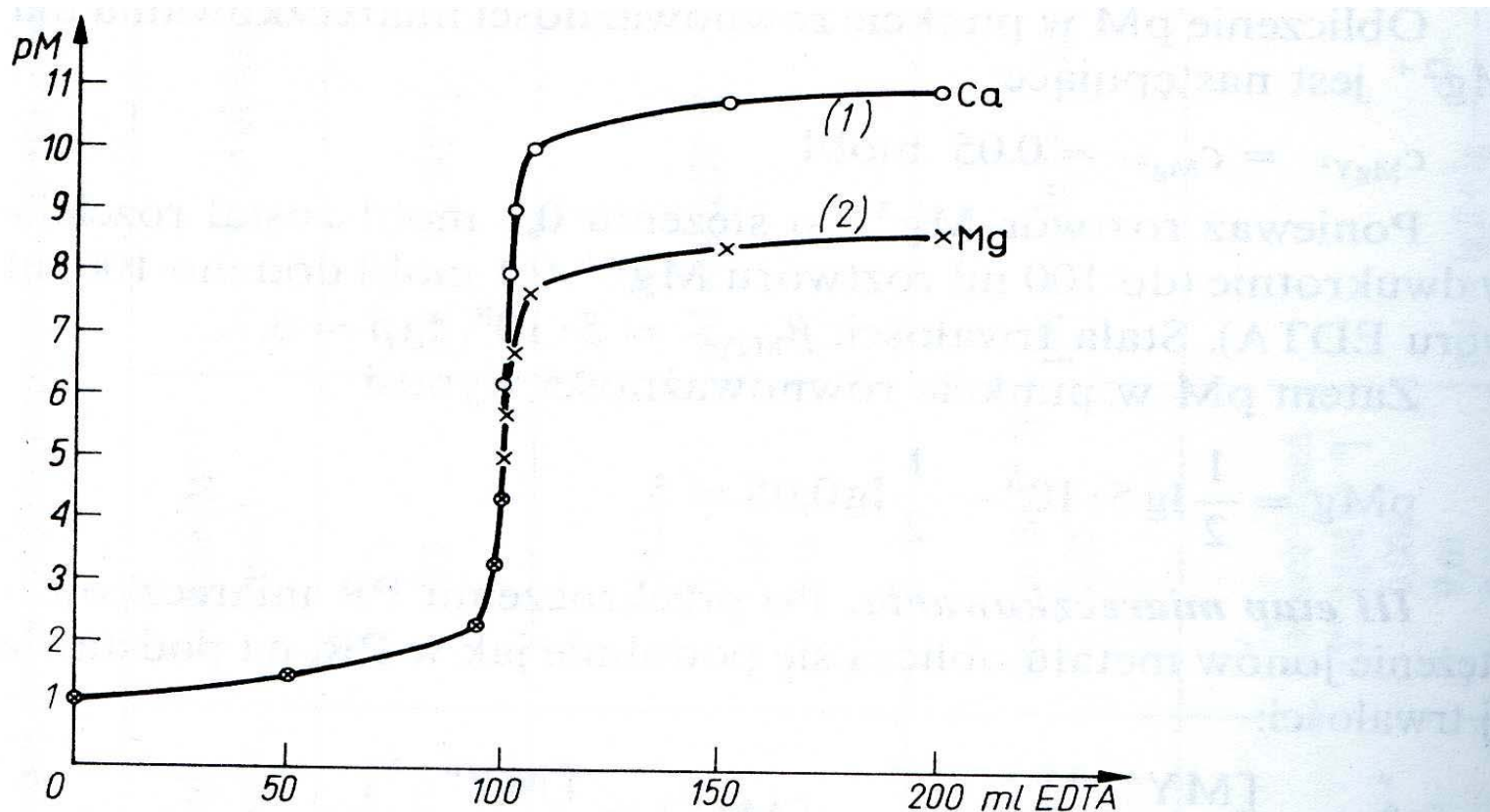
Wnioski analityczne

- 1. Przebieg krzywej przed PR zależy od stężenia c_M**
- 2. Skok krzywej tym większy im większe stężenie początkowe metalu c_M**
- 3. Skok krzywej tym większy im większe pK (K - stała nietrwałości)**
- 4. Położenie PR zależy od wartości stałej nietrwałości kompleksu oraz od c_M**
- 5. PR tym wyżej, im mniejsze c_M oraz im większe pK**
- 6. Przy małych wartościach pK i dużym rozcieńczeniu należy szczególnie starannie wyznaczać punkt końcowy PK**
- 7. Błąd oznaczenia rośnie ze zmniejszeniem pK i c_M**



Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego jonów wapnia o st
 0,001 mol/l, 0,01 mol/l i 0,1 mol/l

Krzywe miareczkowania



Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego magnezu i wapnia



Obliczanie skoku krzywej miareczkowania

przed PR dla Ca i Mg tak samo

$$pM = -\lg\left(c_M \cdot \frac{v_0 - v_t}{v_0 + v_t}\right) = -\lg\left[c_M \cdot \frac{v_0}{v_0 + v_t} \cdot (1 - f)\right]$$

f = 0,999; c_M = 0,1 mol/l ; v_t ≅ v₀

$$pM = -\lg\left(10^{-1} \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-3}\right) = 4 + 0,3 \cong 4,3$$

f = 0,999; c_M = 0,01 mol/l ; v_t ≅ v₀

$$pM = -\lg\left(10^{-2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-3}\right) = 5 + 0,3 \cong 5,3$$

f = 0,9999; c_M = 0,1 mol/l ; v_t ≅ v₀

$$pM = -\lg\left(10^{-1} \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-4}\right) = 5 + 0,3 \cong 5,3$$



Obliczanie skoku krzywej miareczkowania

w PR:

$$pM = -\frac{1}{2} \lg \frac{c_M}{2 \cdot K'} = \frac{1}{2} \lg \frac{2 \cdot K'}{c_M}$$

dla Ca, $pK = 10,7$; $c_M = 0,1 \text{ mol/l}$

$$pM = \frac{1}{2} \lg \frac{2 \cdot K'}{c_M} = \frac{1}{2} \lg \frac{2 \cdot 10^{10,7}}{10^{-1}} = \frac{1}{2} (11,7 + 0,3) = 6$$

$c_M = 0,01 \text{ mol/l}$ $pCa = \frac{1}{2} (12,7 + 0,3) = 6,5$

$c_M = 0,001 \text{ mol/l}$ $pCa = \frac{1}{2} (13,7 + 0,3) = 7$



Obliczanie skoku krzywej miareczkowania

dla Mg: $pK = 8,7$

$$c_M = 0,1 \text{ mol/l} \quad pMg = \frac{1}{2} (9,7 + 0,3) = 5$$

$$c_M = 0,01 \text{ mol/l} \quad pMg = \frac{1}{2} (10,7 + 0,3) = 5,5$$

$$c_M = 0,001 \text{ mol/l} \quad pMg = \frac{1}{2} (11,7 + 0,3) = 6$$



Obliczanie skoku krzywej miareczkowania

po PR:

$$pM = \lg[K' \cdot (f - 1)]$$

dla Ca, $f = 1,001$ $pCa = 10,7 - 3 = 7,7$

dla Ca, $f = 1,0001$ $pCa = 10,7 - 4 = 6,7$

dla Mg, $f = 1,001$ $pMg = 8,7 - 3 = 5,7$

dla Mg, $f = 1,0001$ $pMg = 8,7 - 4 = 4,7$



Obliczanie skoku krzywej miareczkowania

dla Ca, $c_M = 0,1 \text{ mol/l}$, $\Delta f = \pm 0,001$

$$\Delta pCa = 7,7 - 4,3 = 3,4$$

dla Ca, $c_M = 0,01 \text{ mol/l}$, $\Delta f = \pm 0,001$


$$\Delta pCa = 7,7 - 5,3 = 2,4$$

dla Ca, $c_M = 0,1 \text{ mol/l}$, $\Delta f = \pm 0,0001$

$$\Delta pCa = 6,7 - 5,3 = 1,4$$

dla Mg, $c_M = 0,1 \text{ mol/l}$, $\Delta f = \pm 0,001$

$$\Delta pMg = 5,7 - 4,3 = 1,4$$

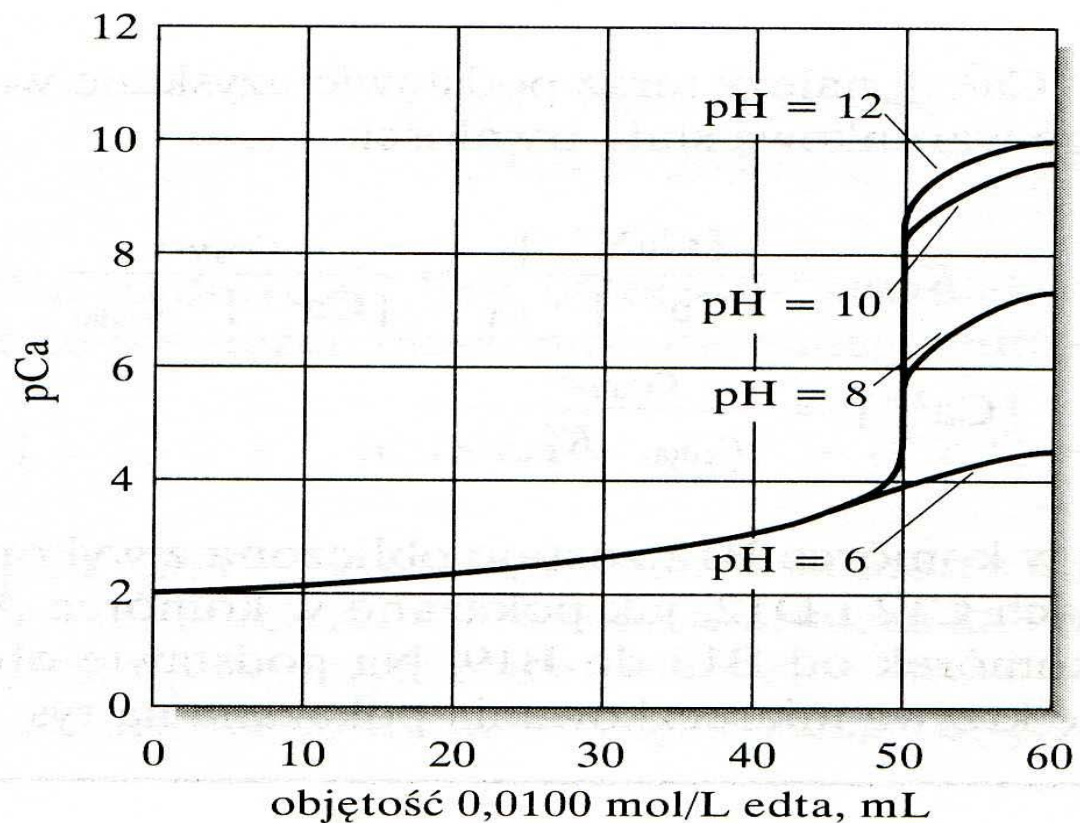



Techniki miareczkowania komplekso(no)metrycznego

1. Miareczkowanie bezpośrednie

- **środki maskujące jony przeszkadzające;**
- **pH (selektywność; cztero i trójwartościowe w kwaśnym)**
- **wskaźnik;**
- **EDTA**
- **Mg; Ca; Ba; Zn; Cd; Pb; Cu; Ni; Co; Fe; Bi; Th; Zr**

Miareczkowanie Ca^{2+} za pomocą EDTA dla różnych pH






Techniki miareczkowania komplekso(no)metrycznego

2. **Miareczkowanie odwrotne** (odmiareczkowanie nadmiaru)

- **gdy brak odpowiedniego wskaźnika;**
- **gdy metal wytrąca się przy
wymaganym pH;**
- **gdy reakcja przebiega powoli (Al; Cr).**

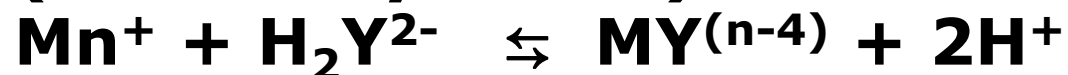



Techniki miareczkowania komplekso(no)metrycznego

3. Miareczkowanie przez podstawienie

- metoda wypierania - gdy brakuje wyraźnego PK
- dodatek kompleksu MgY^{2-} ;
- wypieranie Mg i jego odmiareczkowanie
- $\text{Ca}^{2+} + \text{MgY}^{2-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{Mg}^{2+}$

4. Miareczkowanie alkalimetryczne (uwolnionych 2H^+)





Techniki miareczkowania komplekso(no)metrycznego

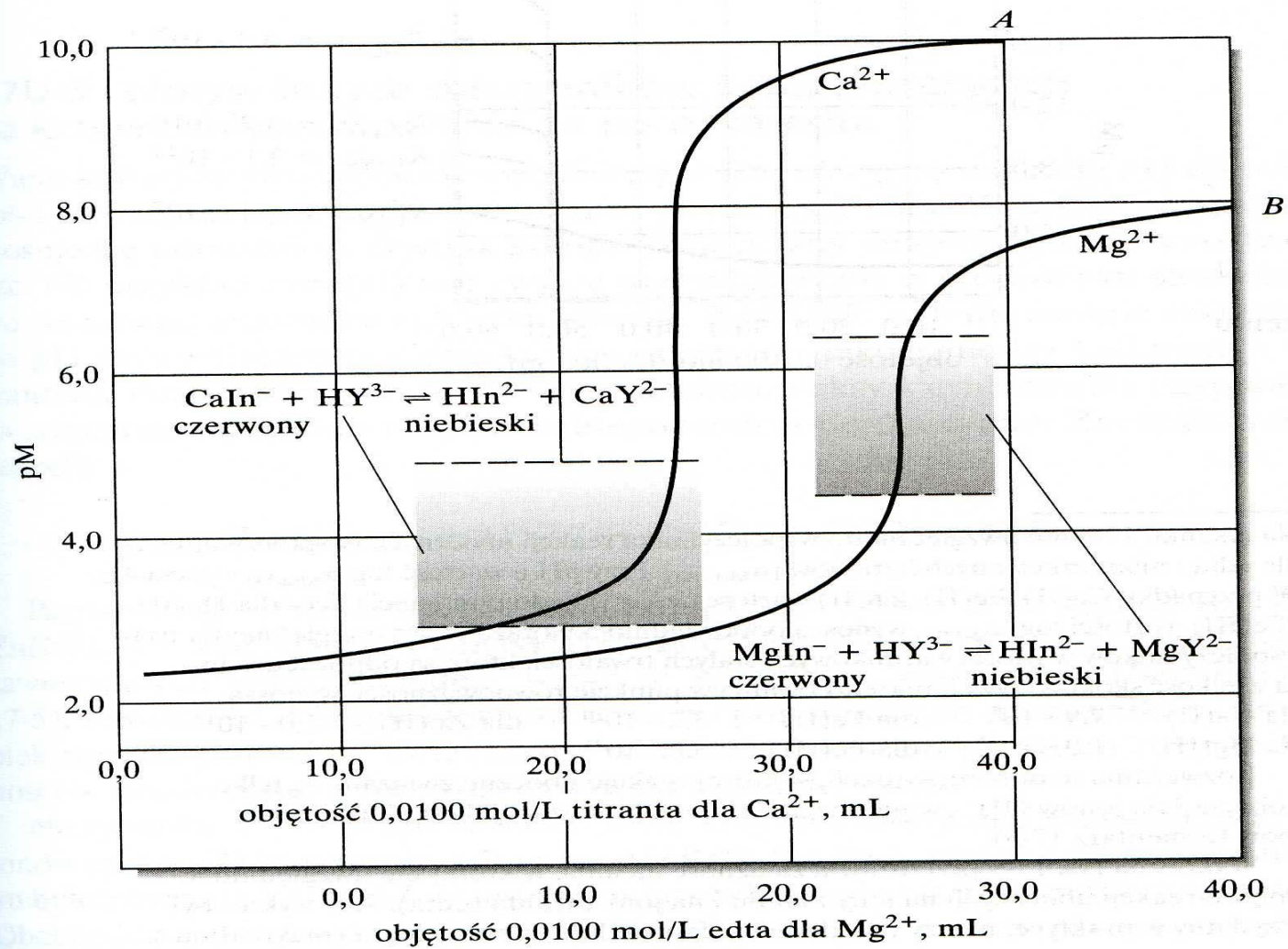
5. Miareczkowanie pośrednie

- siarczany, fosforany, arseniany, szczawiany
- dodatek soli Ba - strąca się BaSO_4 itd
- odsącza się, przemywa, rozpuszcza i miareczkuje jony Ba^{2+}
- odsącza się, przemywa i miareczkuje pozostałe jony Ba^{2+} (przy znanej ilości dodanego Ba^{2+})



Przykłady metod kompleksometrycznych

- 1. Oznaczani jonów Mg wobec czerni eriochromowej T w środowisku buforu amoniakalnego (pH \approx 10) - Ca przeszkadza**
- 2. Oznaczanie jonów Ca (wobec mureksydu) - pH \approx 13 (Mg wytrąca się)**
- 3. Suma Mg i Ca (wobec czerni eriochromowej T)**
- 4. Oznaczanie twardości wody**
- Wskaźnik- czerń eriochromowa T





Przykłady metod kompleksometrycznych

4. Oznaczanie twardości wody

Sposoby wyrażania twardości wody

$$1 \text{ } ^\circ\text{F} = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$$

$$1 \text{ } ^\circ\text{N} = 10 \text{ mg CaO}/\text{dm}^3 = 7,19 \text{ mg MgO}$$

$$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$$



**Rozporządzenie Ministra Zdrowia
z dnia 13 marca 2007 r.**

**~~w sprawie jakości wody przeznaczonej do
spożycia przez ludzi~~**

Magnez 30 – 125 mg/l

Twardość wody 60-500 mg/l

w przeliczeniu na węglan wapnia; wartością zalecaną ze względów zdrowotnych – oznacza, że jest to wartość pożądana dla zdrowia ludzkiego, ale nie nakłada obowiązku uzupełniania minimalnej zawartości podanej w niniejszym załączniku przez przedsiębiorstwo wodno – kanalizacyjne.



Przykłady metod kompleksometrycznych

Rodzaje twardości wody

- **twardość całkowita - zawartość Ca i Mg w przeliczeniu na CaCO_3 ;**
- **twardość węglanowa - Ca i Mg w postaci wodorowęglanów;**
- **twardość niewęglanowa - Ca i Mg w postaci chlorków, siarczanów i azotanów;**
- **twardość przemijająca (po wygotowaniu) - mniejsza od węglanowej - MgCO_3 jest częściowo rozpuszczalny).**



MERKURYMETRIA

- do miareczkowania chlorków, bromków, cyjanków i rodanków
- titrant - $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- , HgCl_2 (bardzo trwałe), HgCl^+
- pH - 1,5 do 2,0
- wskaźnik - difenylokarbazon (niebieskofioletowy kompleks), nitroprusydek sodu (osad z nadmiarem Hg^{2+})
- nie przeszkadzają - Na, K, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^-
- przeszkadzają - CrO_4^{2-} , Fe^{3+} (reagują z difenylokarbazonem)



Oddziaływanie rtęci na organizm ludzki

**Rtęć kumuluje się w tkance mięsnej,
szczególnie ryb morskich**

objawy zatrucia:

- **pobudzenie, podniecenie,**
- **utrata pamięci, bezsenność,**
- **zapalenie dziąseł,**
- **utrata apetytu,**
- **zaburzenia psychiczne,**
- **zaburzenia słuchu i wzroku,**



Oddziaływanie rtęci na organizm ludzki

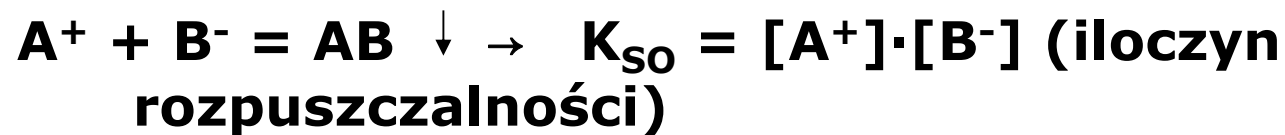
- **uszkodzenia płodu,**
- **uszkodzenie układu pokarmowo- jelitowego,**
- **ostra niewydolność nerek,**
- **zaburzenia psychiatryczne i neurologiczne,**
- **choroba Parkinsona i Alzheimera,**
- **śmierć (historia z Bagdadu).**



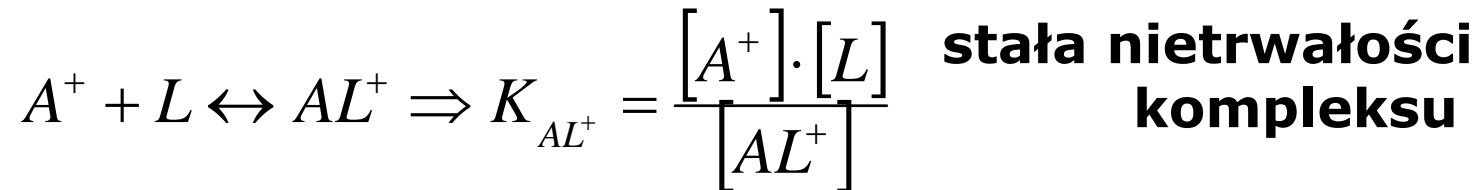
Zastosowanie kompleksometrii

Reakcje kompleksowania a reakcje strącania soli

Reakcja strącania



Reakcja kompleksowania



Przebiegnie ta reakcja, która zostawi mniej [A+]



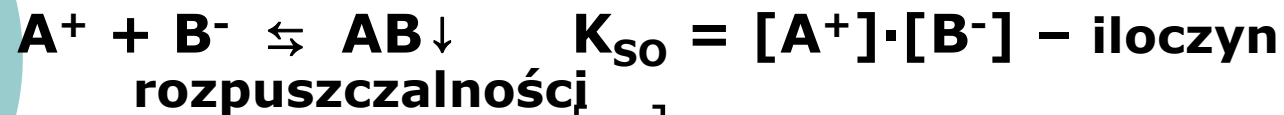
Zastosowanie kompleksometrii

Przykładowe trzy zastosowania:

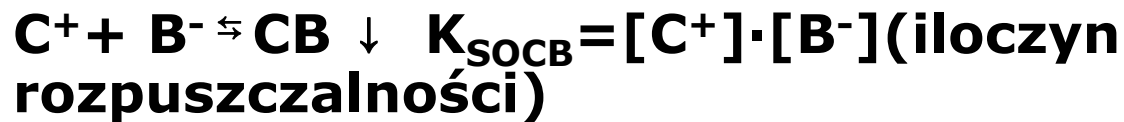
- **strącanie jonu wobec czynnika kompleksującego;**
- **rozpuszczanie trudno rozpuszczalnego osadu;**
- **maskowanie.**

Zastosowanie kompleksometrii

c) **Maskowanie jonu C⁺ przy strącaniu jonu A⁺**



[C⁺] stężenie jonu przeszkadzającego





Zastosowanie kompleksometrii

**Jon A^+ zostanie wytrącony z roztworu
gdy:**

- **stężenie $[A^+]$ wynikające
z $K_{SO\ AB} <$ wynikającego z K_{AL^+}**

**Jon C^+ zostanie w roztworze gdy:
stężenie $[C^+]$ wynikające z $K_{SO\ CB} >$
wynikającego z K_{CL^+}**

Zastosowanie kompleksometrii

Przykład:

Strącanie jonów kadmu wobec jonów miedzi za pomocą H_2S w obecności cyjanków jako czynnika maskującego

$$K_{Cu(CN)_2^-} = \frac{[Cu^+] \cdot [CN^-]^2}{[Cu(CN)_2^-]} = \mathbf{10^{-24}}; \quad K_{SO_{Cu_2S}} = \mathbf{10^{-47}}$$

$$K_{Cd(CN)_4^{2-}} = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[Cd(CN)_4^{2-}]} = \mathbf{10^{-18}}; \quad K_{SO_{CdS}} = \mathbf{10^{-28}}$$



Zastosowanie kompleksometrii

zał:

$$[\text{Cu}^+] = [\text{Cd}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$[\text{CN}^-] = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 0,01 \text{ mol/l}$$

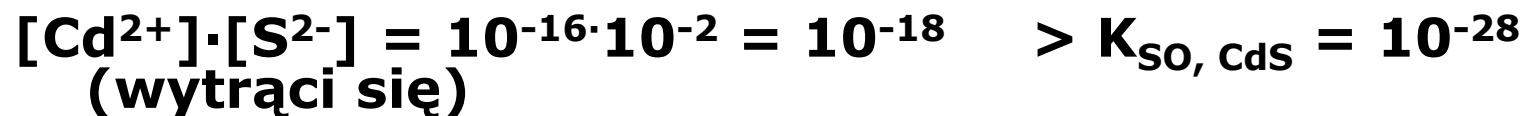
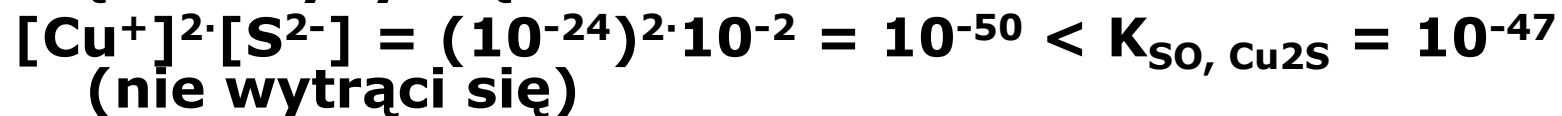
Obliczenie stężeń jonów ze stałych nietrwałości kompleksów

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_{\text{Cu}(\text{CN})_2^-} \cdot [\text{Cu}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{10^{-24} \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 10^{-24} \text{ mol/l};$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-18} \cdot 10^{-2}}{10^{-4}} = 10^{-16} \text{ mol/l}$$

Zastosowanie kompleksometrii

stąd iloczyny stężeń



Cu spektroskopowo (EDTA maskuje Co, Ni, Fe, Mn, Cd, Pb, Zn)

**$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - bardzo trwały kompleks;
Fe²⁺ nie daje reakcji z o-fenantroliną
CN⁻ nie reaguje z Ag⁺**



Zastosowanie kompleksometrii

Strącanie jonu wobec czynnika kompleksującego

$$[A^+]_{STR} = \frac{K_{SO}}{[B^-]} \ll [A^+]_{KOMPL} = \frac{K_{AL} \cdot [AL^+]}{[L]}$$

$$K_{SO} \ll K_{AL}$$

$$np.: K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-7}$$



Zastosowanie kompleksometrii

zał:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,01 \text{ mol/l}$ (w niewielkim stopniu
zdysocjowany)

Z dysocjacji $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ $[\text{NH}_3] = 2 [\text{Ag}^+]$

$[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = 4 [\text{Ag}^+]^3 =$

$K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx 10^{-7} \cdot 10^{-2} \approx 10^{-9}$

$[\text{Ag}^+] \approx 10^{-3,2}$

Zastosowanie kompleksometrii

$$K_{SOAgCl} = 10^{-10}$$

dla stężenia $[Ag^+] \approx 10^{-3,2}$ $[Cl^-] \approx 10^{-6,8}$

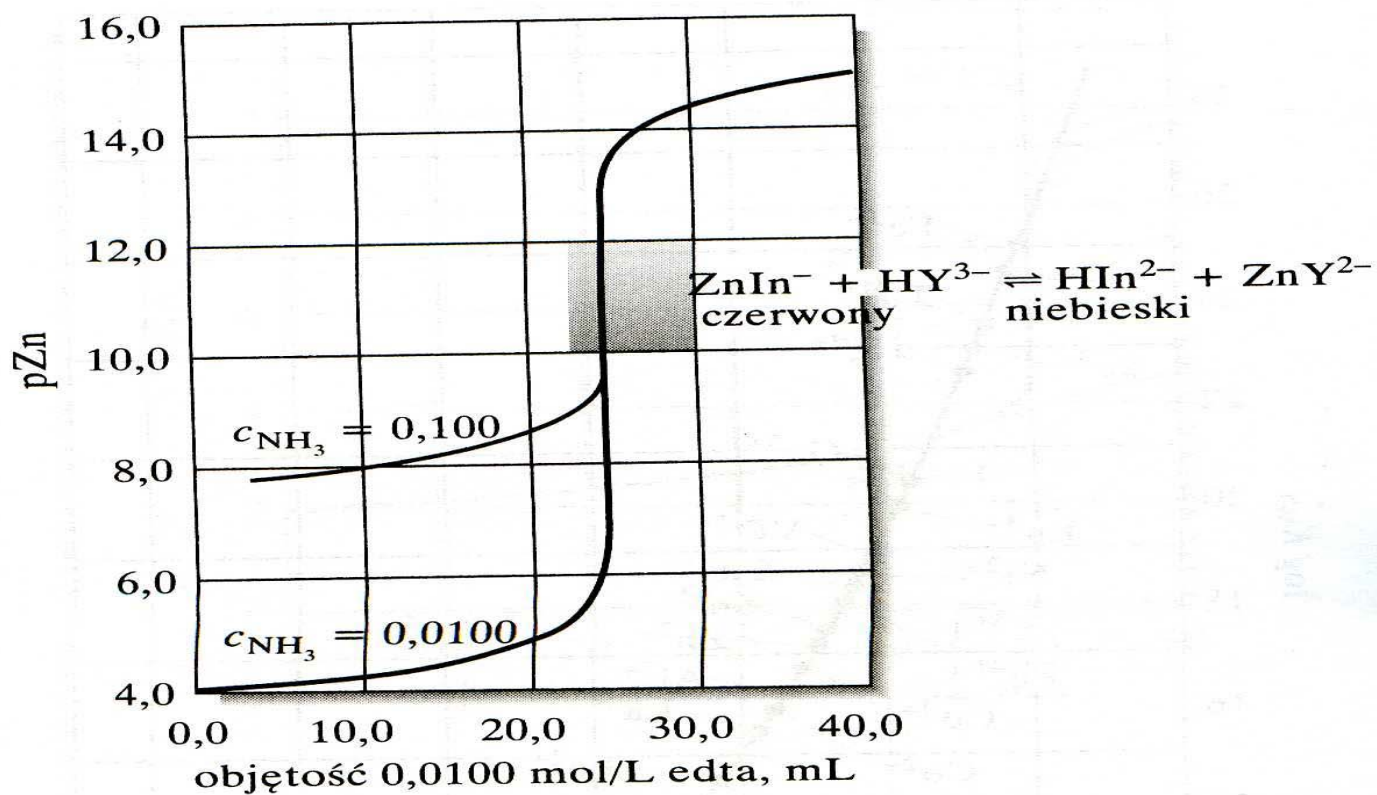
jeszcze strąca się osad, a nie powstaje kompleks

ale dla nadmiaru NH_3 , np. 1 mol/l

$$[Ag^+]_{(z\ kompleksu)} = \frac{K_{Ag(NH_3)_2^+} \cdot [Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-2}}{1^2} = 10^{-9}$$

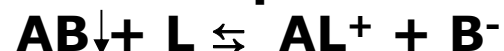
a więc trzeba aż $[Cl^-] = 0,1$ mol/l, żeby wytrącił się osad.

Przebieg krzywych miareczkowania Zn^{2+} za pomocą EDTA przy różnych stężeniach NH_3



Zastosowanie kompleksometrii

b) **Rozpuszczanie trudno rozpuszczalnego osadu**



Przykład rozpuszczania się AgCl wobec amoniaku
 $[Ag^+]_{str} = 10^{-5}$ w stanie równowagi (z K_{SOAgCl})

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{K_{Ag(NH_3)_2^+} \cdot [Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]}} = \sqrt{\frac{10^{-7} \cdot 10^{-2}}{10^{-5}}} = 10^{-2}$$

Początek rozpuszczania dla $[NH_3] = 10^{-2}$ mol/l

czyli dla $[NH_3] = 10^{-1}$ mol/l

$$[Ag^+] \text{ (z kompleksu)} = \frac{K_{Ag(NH_3)_2^+} \cdot [Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 10^{-7}$$

pozostanie tylko 10^{-7} jonów $[Ag^+]$



Przykłady wzbogacania metali z fazy wodnej za pomocą chelatowania

- **1,10-fenantrolina – do, np.: Cd(II), Cu(II), Co(II)**
- **dodatek 2 ml roztworu 1,10-fenantroliny (0,1 mol/l) z kwasem HClO₄ (0,1 mol/l) do 50 ml próbki;**
- **ustalenie właściwego pH;**
- **izolacja chelatu na złożu sorbentu (SPE) z grupami oktylowymi (C18);**
- **elucja za pomocą EDTA lub HCl;**
- **końcowe oznaczanie za pomocą ICP-AES.**



Zastosowanie kompleksometrii w chemii analitycznej

- 1. Analiza strąceniowa (Ni i dimetyloglioksym)
 $F = 0,2032$**
- 2. Miareczkowanie kompleksometryczne, szczególnie EDTA**
- 3. Ekstrakcja ze wzbogacaniem metali (ciężkich) - wewnętrzne chelaty są rozpuszczalne w rozp. organicznych.**
- 4. Polarografia - przesunięcie potencjału półfali**
- 5. Absorpcja cząsteczkowa (Fe^{3+} z SCN^-), ditizon**



Zastosowanie kompleksometrii w chemii analitycznej

- 6. Rozpuszczanie odpornych chemicznie metali, np. Au, Ta, Zr (kompleksy fluorkowe, chlorkowe, cyjankowe, winianowe)**
- 7. Elektroanaliza (lepsza struktura osadów, wolniejsze wydzielanie)**
- 8. Maskowanie w innych reakcjach wykorzystywanych w anlityce - maskowanie jonów przeszkadzających**



Zalety kompleksometrii

- **uniwersalność (prawie cały układ okresowy);**
- ✓ **dokładność, prostota;**
- ✓ **skrócenie czasu analizy skomplikowanych mieszanin;**
- ✓ **uproszczenie trudnych zagadnień analitycznych;**
- ✓ **pośrednie oznaczanie kationów z grupy litowców i fosforanów:**
 - **wytrącenie fosforanu amonowo-magnezowego;**
 - **oznaczenie magnezu (po rozpuszczeniu);**
- ✓ **pośrednie oznaczanie siarczanów**
 - **(nadmiar BaCl_2 i odmiareczkowanie nadmiaru Ba^{2+}).**