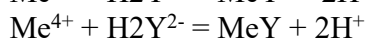
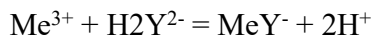
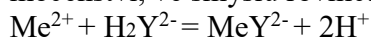


Chelatometrické (komplexometrické) titrace

Chelatometrické titrace využívají schopnosti některých aminopolykarboxylových kyselin tvořit s některými kationty komplexy, které jsou sice ve vodě rozpustné, ale jsou velmi málo disociované. To např. znamená, že kation v komplexu nelze detekovat některými reakcemi používanými v kvalitativní chemické analýze. Jednou z nejužívanějších sloučenin používaných k chelatometrickým stanovením je dvojsodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové nazývaná komplexon, nebo chelaton III.

Jedna molekula komplexonu reaguje vždy jen s jedním iontem kovu bez ohledu na jeho mocenství, ve smyslu rovnic:



Protože při reakcích kationtů s chelatonem se uvolňují protony a protože stálost komplexů chelatonu s ionty závisí na kyselosti (pH), je třeba tyto reakce, tyto titrace, provádět při určitém pH roztoku. Toto zajistí tzv. tlumivé roztoky (pufry), jejichž úkolem je udržet kyselost titrovaného roztoku během titrace na určité hodnotě.

Provedení chelatometrické titrace tedy spočívá v tom, že se k roztoku kationtů ve vodě (vzorek) přidává z byrety roztok Chelatonu III o známé koncentraci. Bod ekvivalence (okamžik, kdy jsou právě všechny kationty v roztoku převedeny do komplexu s Chelatonem) se zjišťuje pomocí komplexometrických (chelatometrických) indikátorů. Tyto indikátory vytvářejí se stanovovanými kationty rovněž komplexy, které jsou méně stabilní než komplexy těchto kationtů s Chelatonem III a dále jsou jinak zbarveny než volný indikátor.

Na počátku titrace je tedy v roztoku přítomna směs stanovovaných iontů, pufru a malého množství barevného komplexu některého ze stanovovaných kationtů s indikátorem. V průběhu titrace se přidává k tomuto roztoku z byrety roztok Chelatonu III o známé koncentraci. Přidávaný Chelaton III vytváří postupně komplex s volnými kationty (v pořadí podle stability vznikajícího komplexu stanovovaných kovů s Chelatonem III) a nakonec vytěsňuje i kation z jeho komplexu s indikátorem. Roztok přitom změní barvu z barvy charakteristické pro komplex indikátoru s tímto kovem na barvu volného indikátoru a tato změna barvy roztoku detekuje konec titrace a určuje množství Chelatonu III nutné k reakci s kovy ve vzorku.

TVRDOST VODY:

Tvrdość vody rozeznáváme přechodnou, trvalou a celkovou. Přechodná, či bikarbonátová tvrdość vody je způsobena hydrogenuhličitaný vápníku a hořčíku. Jako přechodná se označuje proto, že varem tato tvrdość mizí, protože varem se rozkládají přítomné hydrogenuhličitaný na příslušné nerozpustné uhličitaný. Stálá tvrdość je způsobena především síraný vápenatým a hořečnatým, popř. jejich chloridy a dusičnaný, které se varem nemění a jejich obsah ve vodě je i po zahřátí stálý. Celková tvrdość vody je pak dána součtem obou předchozích.

Kvantitativní charakteristikou tvrdoostí vody je milival hořčíku nebo vápníku na 1 litr vody. Jako val (1 val = 1000 mval) látka se označuje n-tý díl molu látky (mol = molekulární hmotność vyjádřená v gramech), kde n značí úhrnný náboj kationtu. Např. 1 milival CaO je $56/2 = 28$ mg CaO a 1 mval CaCO₃ je $100/2 = 50$ mg CaCO₃.

Chelatometrické indikátory užívané při stanovení tvrdosti vody.

Nejužívanějšími indikátory jsou eriochromčern T a murexid. V případě eriochromčerni T jde chemicky o sodnou sůl kyseliny (1-hydroxy - naftylazo) - 6-nitro - 4-sulfonové, v případě murexidu jde o amonnou sůl kyseliny purpurové. Zbarvení obou těchto látek závisí na kyselosti prostředí (pH). Eriochromčern T je červená při pH pod 6, modrá při pH = 6 - 11 a žlutooranžová při pH vyšším než 11. Murexid je při pH nižším než 6 červenofialový a při pH nad 6 modrofialový. Eriochromčern T tvoří s Ca^{2+} a Mg^{2+} červené komplexy, zatímco murexid tvoří komplex pouze s Ca^{2+} .

Z uvedeného je zřejmé, že při titraci roztoku obsahujícího Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty Chelatonem III v přítomnosti eriochromčerni T jako indikátoru a při pH v rozmezí 6 - 11 dojde v bodě ekvivalence tzn., kdy jsou právě všechny přítomné ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} vázány v komplexu s Chelatonem III, ke změně barvy titrovaného roztoku z vínově červené do modré. Jestliže se ale provádí titrace téhož roztoku Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů Chelatonem III s použitím murexidu jako indikátoru dojde v okamžiku, kdy zreagují všechny Ca^{2+} ionty s Chelatonem III ke změně barvy titrovaného roztoku z červené do modrofialové. Spotřeba Chelatonu III při této titraci pak odpovídá pouze obsahu Ca^{2+} ve vzorku. Z rozdílu spotřeb Chelatonu III při obou titracích je pak tedy možné vypočítat obsah hořčíku ve vzorku.

Úkol:

1. Stanovte množství vápenatých a hořečnatých iontů ve vzorku a tvrdost vodovodní vody.

Přístroje, pomůcky a chemikálie:

byreta pro titraci Chelatonem III

laboratorní sklo (titrační baňka, odměrný válec (10ml), pipety, odměrné baňky (100, 250ml)

chelaton III (0.05 mol.l⁻¹)

hydroxid sodný (1 mol.l⁻¹)

eriochromčern T, murexid, xylénová oranž

Schwarzenbachův tlumivý roztok (roztok ekvimolární směsi amoniaku a chloridu amonného ve vodě)

A. Příprava odměrného roztoku (250 ml 0,05 M Chelatonu III)

Princip: Chelaton III je látka chemicky stálá a dobře definovaná. Po přípravě čerstvého roztoku (přesné navážky a převedení do definovaného objemu) se používá přímo jako titrační činidlo a titul se vypočítá z navážky. Pokud je čistota Chelatonu nebo přesná koncentrace dostupného roztoku neznáma, je vhodné se o titru přesvědčit standardizací. V tom případě je vhodnou základní látkou dusičnan olovnatý.

Chelaton III se hůře rozpouští – je vhodné směs zahřát, po rozpuštění navážky ochladit na teplotu okolí a až poté doplnit po značku.

Postup: Na analytických vahách s přesností na desetinu mg navážíme potřebné množství Chelatonu III pro přípravu tohoto roztoku. Po převedení navážky do odměrné baňky přidáme destilovanou vodu. Po úplném rozpuštění preparátu pak doplníme destilovanou vodou po značku.

B. Příprava 250 ml 0,05 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Postup: Na analytických vahách navážíme potřebné množství dusičnanu olovnatého potřebné pro přípravu 100 ml 0,05 M roztoku. Navážku rozpustíme v destilované vodě mírně okyselené 1 – 2 kapkami konc. kys. dusičné, roztok kvantitativně převedeme do odměrné baňky objemu 100 ml,

doplníme pro značku a řádně promícháme. Z navážky základní látky vypočteme správnou koncentraci roztoku.

Princip standardizace Chelatonu III: Do titrační baňky odpipetujeme 10 ml standardního roztoku olovnaté soli, zředíme na 50 až 80 ml destilovanou vodou, přidáme 4 kapky roztoku xylenové oranže a tolik pevného urotropinu, až se roztok v titrační baňce zbarví purpurově. Za stálého míchání titrujeme odměrným roztokem Chelatonu III do žlutého zbarvení. Není-li přechod v ekvivalenci dostatečně ostrý, přidáme malé množství pevného urotropinu a vrátí-li se purpurové zbarvení, dotitrujeme roztok v baňce opatrně po kapkách do čistě žlutého zbarvení.

C. Stanovení hořčíku a vápníku ve směsi

Princip: Stanovení využívá rozdílů v rozpustnosti hydroxidů stanovovaných iontů. Hydroxid hořečnatý je při vyšších hodnotách pH málo disociovaný ($pK_s = 10$), na rozdíl od vápenatého ($pK_s = 5,26$).

Poznámka: Pokud se tato metoda užívá pro stanovení stálé tvrdosti vody, vyjadřuje se výsledek jako suma vápenatých a hořečnatých iontů v milimolech na 1 litr.

Postup: Z doplněné a zamíchané 250 ml odměrné baňky odpipetujeme do titrační baňky 25 ml vzorku, zředíme destilovanou vodou, odměrným válcem přidáme 5 ml Schwarzenbachova tlumivého roztoku, na špičku špachtle nebo nože eriochromčern T a ihned titrujeme (přidáváme z byrety) 0.05 M roztokem Chelatonu III. V průběhu titrace se v bodě ekvivalence změní vínově červená barva roztoku na modrou. Odečtená spotřeba odpovídá celkovému množství Ca^{2+} a Mg^{2+} soli.

Ke druhé sérii titrací odpipetujeme do další titrační baňky 25 ml vzorku, zředíme přiměřeně destilovanou vodou, přidáme malé množství murexidu a 5 - 7 ml 1M NaOH na úpravu pH. Růžově červenou suspenzi titrujeme odměrným roztokem Chelatonu III do modrofialového zbarvení. Příslušná spotřeba odpovídá Ca^{2+} obsahu iontů.

Tvrdość vody: Stejný postup, pouze použijeme 100 ml vzorku.

Výpočet:

Při výpočtu vycházíme z výše uvedené skutečnosti, že jedna molekula chelatonu III reaguje vždy jen s jedním atomem stanovovaného iontu, takže 1 mol chelatonu III vytvoří komplex s 40.08 g Ca^{2+} a 24.31 g Mg^{2+} (atomová hmotnost Ca resp. Mg je 40.08 resp. 24.31).

1 ml 0.05 M roztoku chelatonu III zreaguje tedy s

$$40.08 \times 1/1000 \times 0.05 \text{ g } Ca^{2+}$$

$$24.31 \times 1/1000 \times 0.05 \text{ g } Mg^{2+}$$

a spotřebovaných n ml roztoku chelatonu III se spotřebovalo na n krát větší množství obou kationtů v analyzovaném roztoku. (Pozn. při výpočtu tvrdosti vody nezapomeňte, že jste k titraci odměřovali pouze 100 ml vody, zatímco výsledky máte vyjádřit vzhledem k 1 litru vody!)

Přítom o obsahu Ca^{2+} ve vodě rozhodnete z titrace s použitím pouze murexidu jako indikátoru a o obsahu Mg^{2+} rozhodnete z rozdílu ve spotřebě chelatonu III při titraci na eriochromčern a murexid.

OTÁZKY

1. Jaký je princip komplexometrických titrací?
2. Jaký je princip působení ústojných roztoku (pufrů) s konkrétním vysvětlením působení Schwarzenbachova pufru?
3. Jak zjistíme přesnou koncentraci odměrného roztoku chelatonu III?

4. Jaké indikátory se používají v chelatometrii a co touto metodou můžeme stanovit?
5. Popište indikátor xylenovou oranž (složení, jak se chová v kyselém a alkalickém pH).
6. Příklad (výpočet navážky odměrného roztoku, výpočet stanovovaných iontů ve vzorku)

Příklady k chelatometrii:

1. Vzorek o hmotnosti 0,5g obsahující měď byl převeden do roztoku a doplněn na objem 100 ml. Na 10 ml tohoto roztoku bylo při titraci na murexid spotřebováno 4,21 ml Chelatonu koncentrace 0,1279M. Jaký je hmotnostní obsah mědi ve vzorku?
2. Jaké množství hliníku obsahuje vzorek, jestliže se z objemu 250 ml vzorku odpipetuje 25 ml, přidá 50 ml 0,02M-EDTA, upraví pH a po zahřátí se přebytek komplexonu retitruje 0,02M dusičnanem olovnatým na xylenovou oranž? Spotřeba dusičnanu olovnatého je 28 ml?
3. K objemu 25 ml roztoku olovnaté soli bylo přidáno 50 ml chelatonu 3 koncentrace 0,01M. Po úpravě pH byl přebytek EDTA titrován hořečnatou solí koncentrace 0,02745M. Jaká je látková koncentrace olovnaté soli a jaké množství olova obsahuje 100 ml vzorku, je-li spotřeba 7,35 ml hořečnaté soli?
4. Jaké množství hořčíku je ve vzorku, když spotřeba Chelatonu 3 o koncentraci 0,05M byla 7,5 ml. Z celkového objemu vzorku (25 ml) bylo k analýze odebráno 5 ml. $M(\text{Mg})=24,31$.