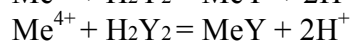
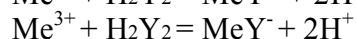
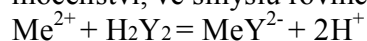


Chelatometrické (komplexometrické) titrace

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 3.

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 (pufr), 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 3 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 3 a jsou jinak zbarveny než volný indikátor. Na počátku titrace je tedy v roztoku přítomna směs stanovovaných iontů, pufru a malého množství barevného komplexu stanovovaných kationtů s indikátorem. V průběhu titrace se přidává k tomuto roztoku z byrety roztok Chelatonu 3 o známé koncentraci. Přidávaný Chelaton 3 vytváří postupně komplex s volnými kationty (v pořadí podle stability vznikajícího komplexu stanovovaných kovů s Chelatonem 3) 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 bod ekvivalence a určuje množství Chelatonu 3 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 sírany 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.

Podle současných norem se tvrdość vody vyjadřuje jako suma vápníku a hořčíku v mmol.l⁻¹.

Tabulka 1. uvádí meze tvrdości vody.

Tabulka 1. Meze tvrdosti vody

Voda	Koncentrace (mmol.l ⁻¹)
velmi tvrdá	> 3,76
tvrdá	2,51-3,75
středně tvrdá	1,26-2,5
měkká	0,7-1,25
velmi měkká	< 0,7

Běžně používané metalochromní indikátory

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. Chelatometrické indikátory mají, jak plyne z výše uvedeného, jinou barvu pokud jsou v roztoku volné a jinou pokud jsou vázány v komplexu s kovovým iontem. Eriochromčern mění při přechodu z vázané formy (před bodem ekvivalence) do formy volné (za bodem ekvivalence) barvu z fialové do modré (titrace probíhá při pH 10 a reagují ionty vápenaté i hořečnaté). Murexid mění barvu z červené do modrofialové (titrace probíhá při pH 12 a za těchto podmínek reagují jen ionty vápenaté). Z rozdílu spotřeb při obou titracích lze vypočítat množství iontů hořečnatých. Pro správné provedení je potřeba udržovat při titraci konstantní pH. Dalším indikátorem je xylenolová oranž. Tu použijeme pro standardizaci roztoku Chelatonu 3 titrací roztoku dusičnanu olovnatého dle postupu uvedeného níže.

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, xylenová oranž

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

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

Princip: Chelaton III je látka chemicky stálá a dobře definovaná. Po přípravě čerstvého roztoku (přesné navážce a převedení do definovaného objemu) se používá přímo jako titrační činidlo a titr se vypočítá z navážky. Pokud je čistota Chelatonu nebo přesná koncentrace dostupného roztoku neznámá, je potřebné 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 100 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 EDTA: 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 EDTA do žlutého zbarvení. 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 ($\text{pK}_s = 10$), na rozdíl od vápenatého ($\text{pK}_s = 5,26$).

Postup: Z doplněné a zamíchané 50 ml odměrné baňky odpipetujeme do titrační baňky 5 ml vzorku, zředíme destilovanou vodou, odměr. 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 změně 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 10 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 EDTA 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 3 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). Tuto úvahu použijeme při výpočtu. (Pozn. při výpočtu tvrdosti vody nezapomeňte, že jste k titraci odměřovali pouze 100 ml vody, zatímco výsledky máte vyjádřit vzhledem k 1 litru vody) Obsah Ca^{2+} ve vodě vypočítáme z titrace s použitím murexidu a obsah Mg^{2+} z rozdílu ve spotřebách Chelatonu 3 při titracích na eriochromčern a na murexid.

OTÁZKY

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

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. $M(\text{Mg})=24,31$.