

# **CHELATOMETRIE**

(přípravný text pro ChO)

Václav Slovák, katedra chemie, PřF OU

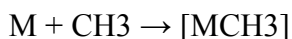
# Chelatometrie

Chelatometrie je jedna z metod odměrné (=volumetrické = titrační) analýzy.

Jako odměrný roztok (to je ten, který se dává do byrety a jehož koncentraci známe) se používá roztok disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové běžně označované jako Chelaton III (vzorec této látky je zbytečně složitý, budeme ji dále označovat jako CH<sub>3</sub>).

Chelatometrickou titrací stanovujeme koncentraci kationtů kovů ve vodném roztoku. Lze ji použít pro stanovení prakticky všech kationtů kovů s nábojem +2, +3 příp. +4.

Chemickým základem chelatometrie je reakce CH<sub>3</sub> s kationtem kovu (označme M, bez ohledu na náboj) za vzniku komplexu [MCH<sub>3</sub>] (říká se mu chelát):




Uvedená reakce je velmi rychlá, probíhá kvantitativně a bez ohledu na druh a náboj kovu probíhá vždy se stejnou stechiometrií (M : CH<sub>3</sub> = 1 : 1).

Stabilita vznikajícího chelátu závisí na pH prostředí, ve kterém se titrace provádí. Některé kovy tvoří stabilní cheláty spíše v zásaditém prostředí (např. pro stanovení Ca<sup>2+</sup> je vhodné pH asi 12), pro jiné je vhodné spíše neutrální (např. Al<sup>3+</sup>) nebo dokonce kyselé (např. Bi<sup>3+</sup>) prostředí. Proto se při chelatometrických titracích často upravuje pH titrovaného roztoku pomocí pufrů (tlumivých roztoků).

Vhodnou volbou pH je možné chelatometricky stanovit i koncentraci kovů ve směsi. Běžně se např. stanovuje koncentrace Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup> ve směsi. Při něm se provádí jedna titrace při pH ≈ 10 (v tomto prostředí poskytují chelát oba kovy) umožňující stanovit součet koncentrací obou kovů. Při druhé titraci prováděné v silně zásaditém prostředí při pH = 12 reaguje pouze vápník a získáme koncentraci Ca<sup>2+</sup>. Rozdíl obou hodnot pak dává koncentraci hořečnatých iontů.

Pro indikaci bodu ekvivalence (tedy stavu, kdy je v titrovaném roztoku poměr M : CH<sub>3</sub> = 1 : 1) se využívají tzv. metalochromní indikátory. Jsou to barevné organické látky (označme je např. Ind), které také tvoří s kovy komplexní částice ([MInd]), jejich barva se liší od barvy samotného indikátoru). Komplexy indikátoru s kovy jsou méně stálé, než komplexy s chelatonem, jsou-li tedy v roztoku obě komplexotvorná činidla, přednostně vznikne komplex s chelatonem. Situaci v průběhu titrace a změnu barvy v bodě ekvivalence ilustruje následující tabulka.

Stav titrace	Částice v titrovaném roztoku	Barva roztoku
Před titrací	M	
Po přidání indikátoru	M, [MInd]	
Během titrace	M, [MCH <sub>3</sub> ], [MInd]	
Těsně před bodem ekvivalence	[MCH <sub>3</sub> ], [MInd]	
V bodě ekvivalence	[MCH <sub>3</sub> ], Ind	
Za bodem ekvivalence	[MCH <sub>3</sub> ], Ind, CH <sub>3</sub>	

Pozn.: Uvedené barvy jsou pouze ilustrační, skutečná barva závisí na použitém indikátoru a pH při titraci.

Mezi běžné metalochromní indikátory patří murexid, eriochromová čerň T, xylenolová oranž nebo thymolftalexon. Volba indikátoru závisí na stanovovaném kovu a pH chelatometrické titrace.

Chelatometrické titrace lze podle pracovního postupu rozdělit na:

1. přímé – klasický a nejpoužívanější postup, roztok iontů kovu se titruje roztokem chelatonu;
2. nepřímé – k roztoku stanovovaného kovu se přidá známý nadbytek chelatonu, který se pak stanoví titrací odměrným roztokem síranu zinečnatého nebo hořečnatého;
3. vytěšňovací – roztok stanovovaného kovu reaguje s hořečnatým nebo zinečnatým chelátem, následně se titrací chelatonem stanoví vytěšněné množství  $Mg^{2+}$  nebo  $Zn^{2+}$ .

## Příklady výpočtů při chelatometrických titracích

### Příklad 1

Z roztoku o neznámé koncentraci vápenatých iontů bylo napipetováno 10 ml do titrační baňky. V baňce byl roztok zředěn asi na 50 ml destilovanou vodou, pH bylo upraveno na hodnotu 12 přidávkem roztoku NaOH. Dále byla přidána špetka Murexidu (zředěného 1:100 NaCl) a obsah baňky byl titrován roztokem Chelatonu III o koncentraci 0,0113 M. Spotřeba při titraci byla 15,6 ml. Vypočítejte koncentraci vápenatých iontů v původním roztoku.

*Řešení:*

Vzhledem ke stechiometrii vzniku chelátu (1 : 1) platí:

$$\begin{aligned}n_{Ca} &= n_{CH3}, \text{ a tedy} \\c_{Ca}V_{Ca} &= c_{CH3}V_{CH3} \\c_{Ca} &= \frac{c_{CH3}V_{CH3}}{V_{Ca}} \\c_{Ca} &= \frac{0,0113 \cdot 15,6}{10} = 0,0176 \text{ M}\end{aligned}$$

Koncentrace  $Ca^{2+}$  v roztoku byla 0,0176 M.

Pozn.: Vzhledem k tomu, že objemy jsou při výpočtu v podílu, je možné je dosazovat v libovolných, ale stejných jednotkách (vykrátí se) – např. v ml.

### Příklad 2

Do titrační baňky bylo odpipetováno 10 ml roztoku obsahujícího  $Ba^{2+}$  ionty. Poté bylo pomocí pipety přidáno 50 ml odměrného roztoku Chelatonu III s koncentrací 0,0098 M a malé množství indikátoru. Následně byl roztok v titrační baňce silně zalkalizován přidáním 2 ml koncentrovaného roztoku  $NH_3$ . Směs v baňce byla titrována odměrným roztokem  $MgSO_4$  o koncentraci 0,0507 M z kouřově šedo-modrého do sytě modrého zabarvení. Spotřeba při titraci činila 5,8 ml. Vypočítejte koncentraci barnatých iontů v původním vzorku.

*Řešení:*

V tomto případě jde o nepřímou titraci. Látkové množství přidaného chelatonu se částečně spotřebuje na reakci s přítomnými barnatými ionty, zbytek zreaguje s hořečnatými ionty při titraci. Protože stechiometrie vzniku obou chelátů je 1 : 1, musí platit:

$$n_{CH_3} = n_{Ba} + n_{Mg}, \text{ a tedy}$$
$$c_{CH_3}V_{CH_3} = c_{Ba}V_{Ba} + c_{Mg}V_{Mg}$$

Po úpravě získáme:

$$c_{Ba} = \frac{c_{CH_3}V_{CH_3} - c_{Mg}V_{Mg}}{V_{Ba}}$$
$$c_{Ba} = \frac{0,0098 \cdot 50 - 0,0507 \cdot 5,8}{10} = 0,0196 \text{ M}$$

Koncentrace  $Ba^{2+}$  v původním roztoku byla 0,0196 M.