4. KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Charakteristika komplexů a chelátů: tvorba **komplexů** nebo **chelátů**, tj. vytvoření soustavy s energeticky výhodným a stabilním uspořádáním vazebných elektronů.

Interakce **akceptorů** elektronových párů, tj. částic schopných přijmout určitý počet elektronových párů a doplnit svoji valenční sféru na stabilní konfiguraci, s **donory** elektronových párů, tj. částicemi schopnými tyto elektronové páry poskytnout.

Sdílený elektronový pár představuje **koordinační vazbu** mezi donorem a akceptorem.

Akceptor: **centrální iont kovu** o malém iontovém objemu s neúplnou elektronovou sférou (kovy vedlejších podskupin periodického systému), který přijetím elektronových párů získá stabilní konfiguraci.

Donor: **ionty** nebo **polární molekuly** s alespoň jedním volným elektronovým párem, označují se jako **ligandy** a obsahují **donorové atomy** (O, S, N, C).

Koordinační číslo centrálního atomu (nejčastěji 2, 3, 4 a 6). Počet centrálních atomů určuje **monojaderné** i **vícejaderné (polyjaderné) komplexy**.

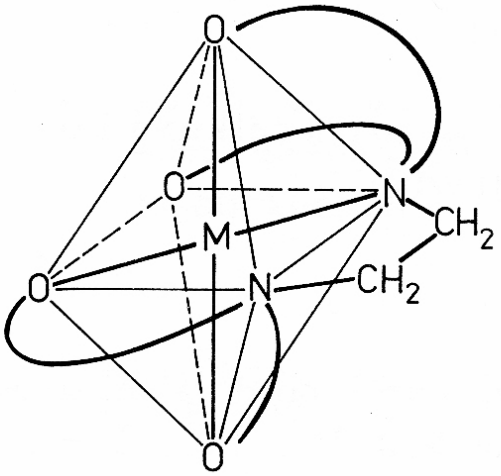
Komplex: iont nebo neutrální molekula.

Výsledný náboj: je algebraický součet nábojů centrálního iontu a ligandů.

Komplexy jednoduché: jediný ligand

Komplexy smíšené: s heterogenní koordinační sférou, např. aquakomplexy, voda se jako ligand obvykle neuvádí:

a) Ni^{2+} je $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, který je příčinou zeleného zbarvení vodných roztoků nikelnatých solí.
b) $[FeF]^{2+}$ je $[Fe(H_2O)_5F]^{2+}$, který vznikl z $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

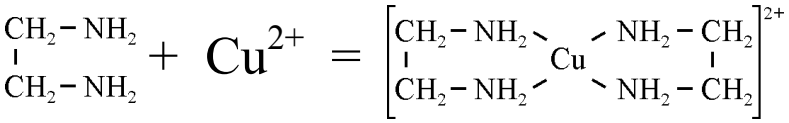


Cheláty: obsahují vícedonorové ligandy, **Chelony** jsou ligandy tvořící cheláty.

Cheláty s pěti až šesti člennými cykly jsou velmi stabilní, protože v nich dochází jen k malé deformaci valenčních úhlů.

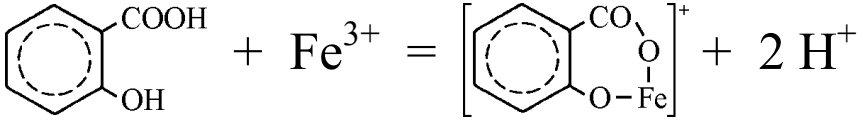
Příklady chelátů:

1. Chelát měďnatých iontů s ethylendiaminem (**en**):



monojaderný, dvoudonorový kladně nabitý komplex s koordinačním číslem 4

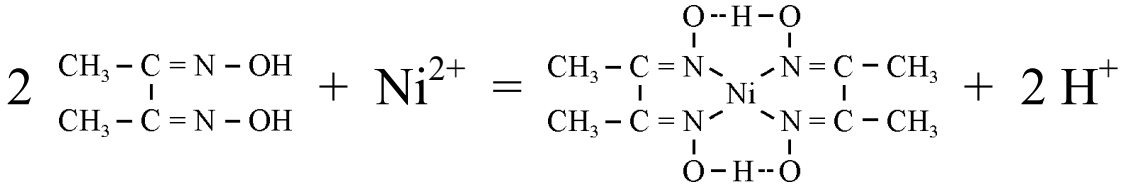
2. Železitý iont tvoří chelát s kyselinou salicylovou (**sal**), jehož složení závisí na p*H* roztoku.
   - při p*H* nižší než 4, vzniká $Fe(sal)^{+}$,
   - mezi p*H* 4 až 9 převažuje $Fe(sal)_2^{-}$
   - při p*H* vyšším než 9 je dominantní formou $Fe(sal)_3^{3-}$:



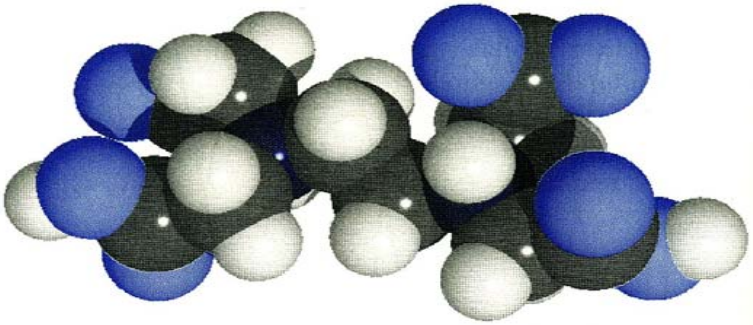
monojaderný, dvoudonorový kladně nabitý komplex s koordinačním číslem 2

Oba cheláty jsou ve vodě rozpustné jako většina elektricky nabitých komplexních iontů.

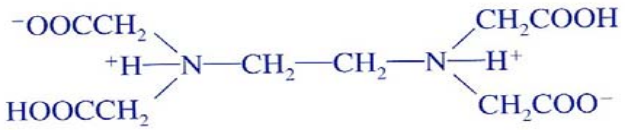
3. Elektroneutrální cheláty jsou málo rozpustné ve vodě, snadno rozpustné v nepolárních rozpouštědlech a často nápadně zbarvené: Ni^{2+} s diacetyldioximem (Čugajevovo činidlo), vzniká podle rovnice:



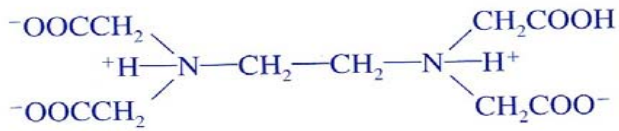
monojaderný, dvoudonorový neutrální komplex s koordinačním číslem 4



Molecular model of the H_4Y zwitterion.

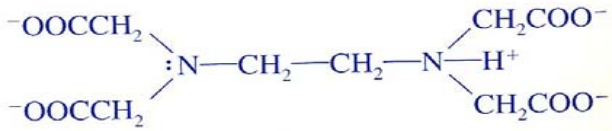


(a) H_4Y

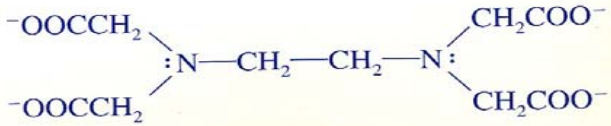


(b) H_3Y^-

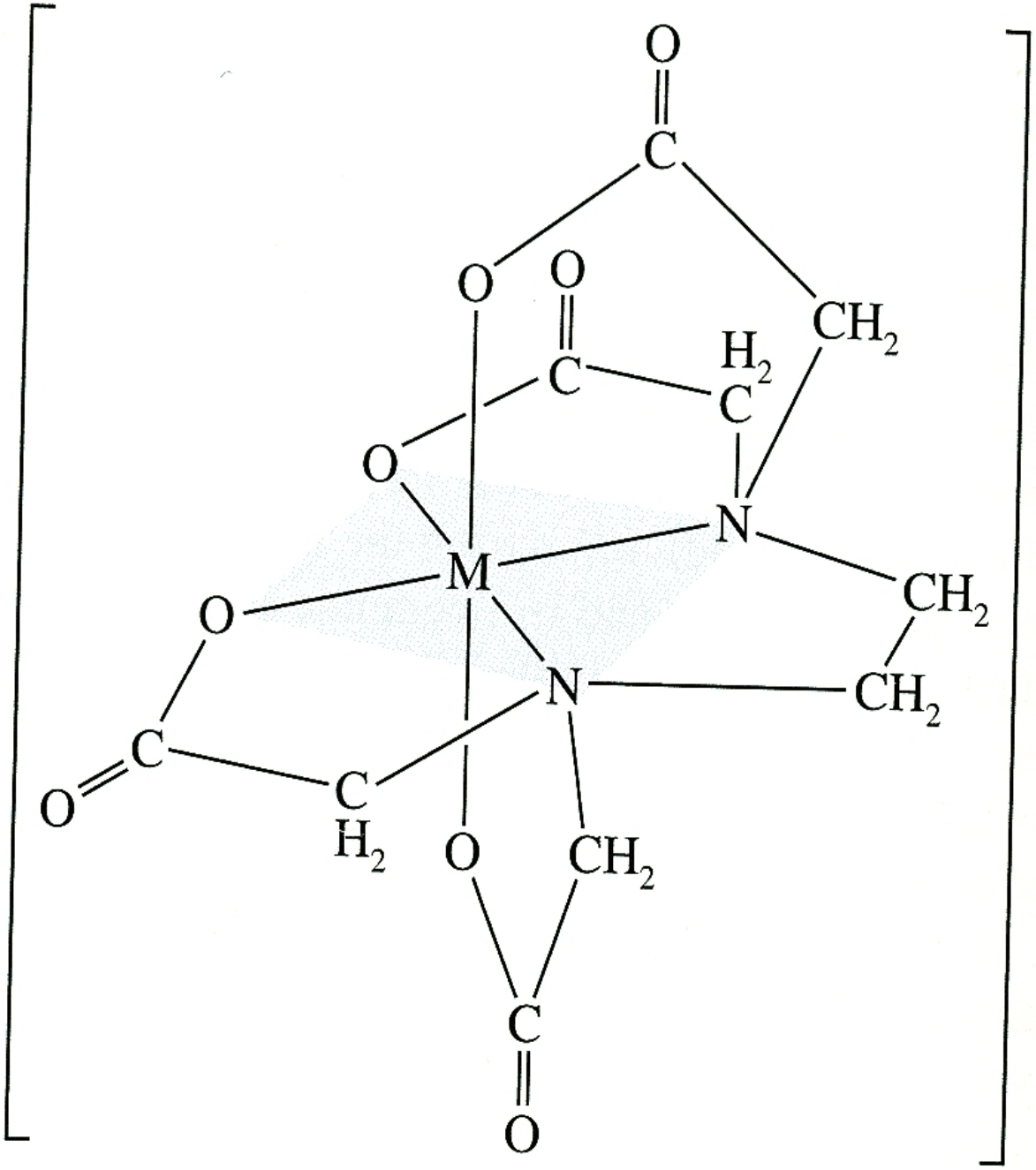
(c) H_2Y^{2-}



(d) HY^{3-}



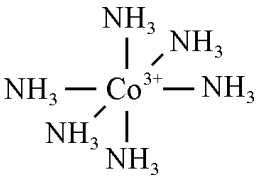
(e) Y^{4-}



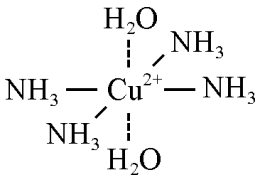
Příklady komplexů:

Geometricky symetrickými komplexy:

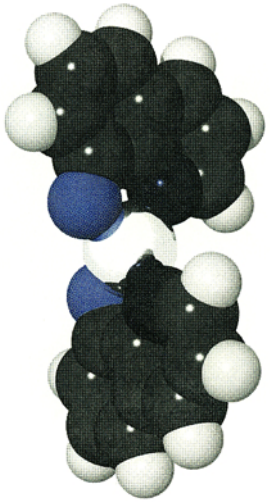
hexaamminkobaltitý iont $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

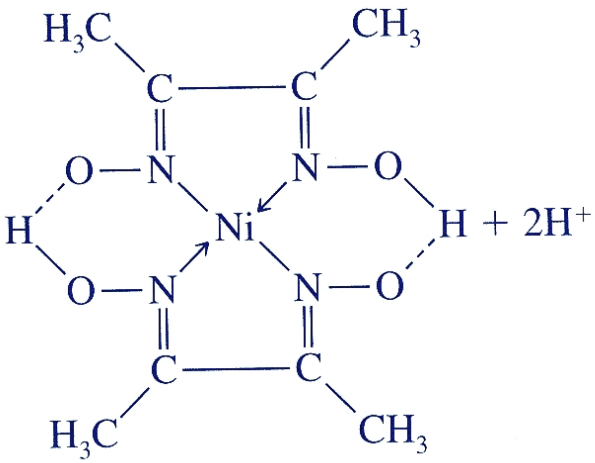


tetraamminměďnatý iont $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

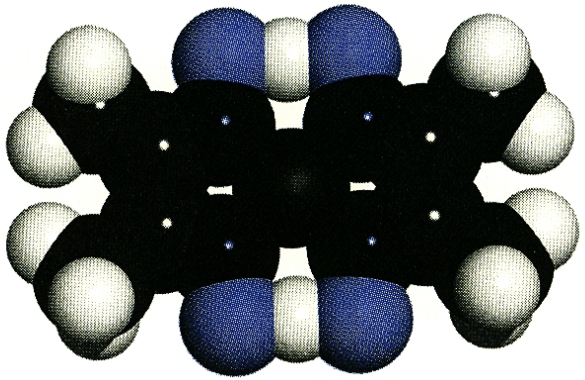


vznikly náhradou vody aquakomplexu za molekuly amoniaku.





Magnesium complex with 8-hydroxyquinolin



Nickel dimethylglyoxime is spectacular in appearance. As shown in color plate 7, it has a beautiful vivid red color.

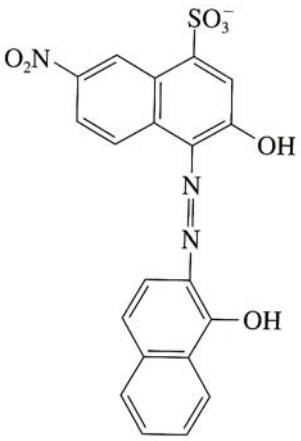
4.1 Organická analytická činidla

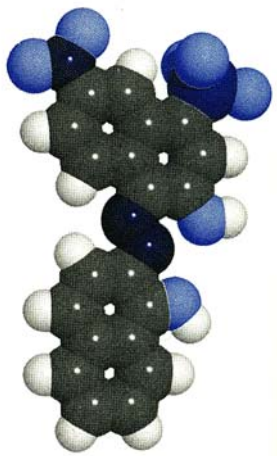
Rozdělujeme organická činidla:

a) **Chelony** tvoří chaláty,

b) **Organická činidla kyselé, resp. zásadité povahy** tvoří s kovovými ionty soli;

c) **Činidla s velkou adsorpční afinitou** tvoří nerozpustné adsorpční sloučeniny.





Vysoce selektivní důkazy kationtů: založené na tvorbě barevných rozpustných komplexů,

např. důkaz Bi^{3+} thiomočovinou za vzniku žlutého roztoku.

důkaz Ni^{2+} Čugajevovým činidlem,

důkaz Al^{3+} morinem fluoreskující ionty

Funkčně analytické skupiny:

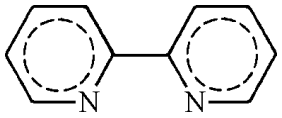
1) Důkaz železnatých iontů je vhodná iso-nitroso-ketonická skupina: **iso-nitroso-aceton**

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{CH} = CH_2=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{CH}$$

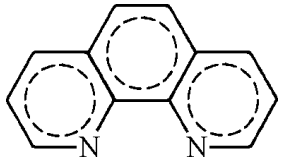
, který reaguje s Fe^{2+} za vzniku modrých roztoků.

2) Fe^{2+} reagují se dvěma dusíkovými donorovými atomy v molekule:

2,2'-dipyridyl a **1,10-fenanthrolin**, vytvářející s Fe^{2+} v poměru 3 : 1 komplexní ionty, rozpustné ve vodě na intenzivně červené roztoky:

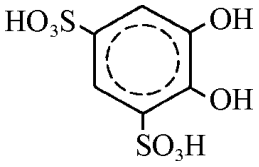


2,2'-dipyridyl

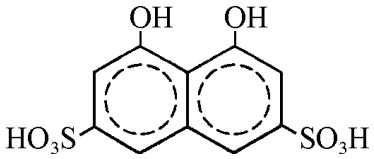


1,10-fenanthrolin

3) Fe^{3+} je funkčně analytickou skupinou fenolická skupina, poskytující fialové nebo modré roztoky. Příkladem **tiron**, tj. kyselina pyrokatechin-3,5-disulfonová, a **kyselina chromotropová**, tj. kyselina 1,10-dihydroxynaftalen-3,6-disulfonová.



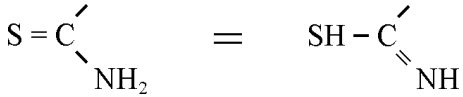
tiron



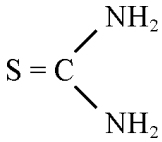
kyselina chromotropová

Fe^{3+} s tironem: při p$H \approx 4{,}5$ vzniká fialový komplex,

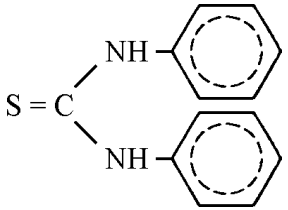
v zásaditém prostředí oranžověčervený.

4) Důkaz Bi^{3+} je reakce se seskupením: 

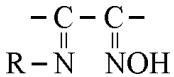
a zástupcem je **thiomočovina** nebo **difenylthiomočovina**:



thiomočovina

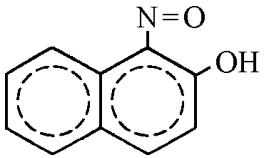


difenylthiomočovina

5)Důkaz Ni^{2+} je reakce s **oxim-imino skupina**:  kde R je –H, –OH, $–CH_3$, $–OCH_3$

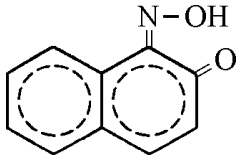
ve slabě amoniakálním prostředí červené krystalické sraženiny, Čugajevovým činidlem, tj. diacetyldioxim (dimethylglyoxim). např. benzyldioxim, methylbenzoyldioxim, 1-furyldioxim, a pod., je reakce diacetydioximu nejcitlivější a v prostředí amoniaku pro nikelnaté ionty prakticky specifická.

6) Důkaz Co^{2+} reakce se seskupením **iso-nitroso-ketonické** na aromatickém jádře, např. 1-nitroso-2-naftol. V kyselém prostředí převládá forma nitrosofenolická (III), v neutrálním až alkalickém forma chinonoximová (IV):



(III)

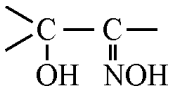
=



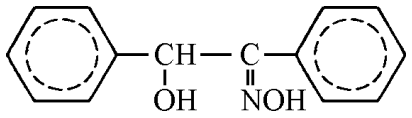
(IV)

Ionty Co^{3+} reagují v neutrálním prostředí v poměru 1 : 3 na červenohnědou sraženinu.

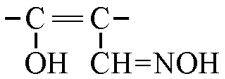
7) Důkaz Cu^{2+} se skupinou **acyloinoximovou** v amoniak. prostředí dává zelenou sraženinu



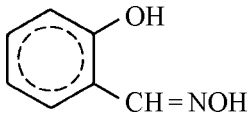
A představitelem je **benzoinoxim**, zvaný **kupron**:



8) Důkaz Cu^{2+} je **hydroxyaldoximová** skupina, reagující též s palladnatými ionty:

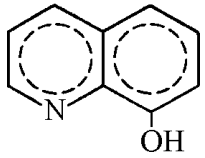


a činidlem je **salicylaldoxim**



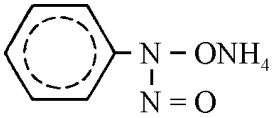
který ve zředěné kyselině chlorovodíkové sráží komplexy mědi a palladia světle žluté barvy.

9) **Diacetyldioxim** ke stanovení Ni^{2+}, **salicylaldoximu** pro srážení iontů Cu^{2+} i Pd^{2+}, **kupronu** k vylučování iontu Cu^{2+} nalezl uplatnění **oxin** (8-hydroxychinolin):



sráží kvantitativně ionty Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, MoO_4^{2-}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Pb^{2+} a Mg^{2+} ve formě příslušných oxinátů.

10) Podobně **kupferron** (amonná sůl nitrosofenylhydroxylaminu):



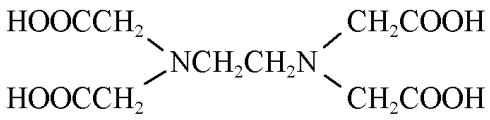
sráží kovy (Cu^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{4+}, Fe^{3+}, U^{4+} a Al^{3+}).

11) Využívá se **maskovacích reakcí (stínění)** některými komplexotvornými činidly, které poskytují s rušivým iontem stabilní komplex.

Např. při důkazu kobaltnatých iontů thiokyanatanem (Vogelova reakce) ruší přítomnost železitých iontů. Přídavkem fluoridu alkalického nebo amonného, případně šťavelanu (oxalátu) sodného, přejde iont Fe^{3+} na bezbarvý stabilní komplex $[FeF_6]^{3-}$ nebo $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Říkáme, že jsme železité ionty zamaskovali.

Vhodnými maskovacími ligandy: CN^-, PO_4^{3-}, F^-, a pod. některé hydroxykyseliny, např. kyselina vinná, citronová a další.

12) **Chelony** čili **aminopolykarbonové kyseliny**, zejména **Chelaton 3** - dihydrát disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA):



Chelaton 3

označovaný Na_2H_2Y tvoří s většinou dvoj-, troj- a čtyřmocných kationtů rozpustné a velmi stabilní komplexy vždy v poměru 1 : 1.

Chelaton 3 a další aminopolykarbonové kyseliny jsou rovněž účinnými maskovacími činidly.

13) **Spektrofotometrické stanovení:** jako funkci koncentrace sledovaného iontu, je **absorbance**. Sleduje-li se průběžně změna absorbance, tzn. změna zbarvení roztoku během titrace chelatonem, jde o tzv. **fotometrickou chelatometrickou titraci**.

4.2 Rovnováha komplexotvorných reakcí

Tvorba komplexu je reakcí vratnou M + L = ML je rovnovážná konstanta současně tzv. **konstantou stability komplexu**

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} = 10^{+X}$$

tvar *K* představuje **tvornou konstantu** čili čím větší hodnota, tím stabilnější komplex.

U stabilního komplexu je vedle komplexů jenom nepatrný počet volných složek a nelze dokázat přítomnost jednotlivých ligandů.

K posouzení komplexotvorné rovnováhy je důležitá hodnota rovnovážné koncentrace centrálního iontu, který není vázán do komplexu a vyjadřuje se

$$pM = -\log [M]$$

Celková analytická koncentrace iontu M se značí c_M, je rovna součtu rovnovážných koncentrací částic nevázaných a vázaných $c_M = [M] + [ML]$.

Analogicky **pro celkovou koncentraci ligandu** $c_L = [L] + [ML]$.

Stabilitu komplexů zvýšíme přebytkem iontu M nebo ligandu L, čímž se potlačí disociace

komplexu na minimum. Pro pM mohou nastat případy:

a) **V roztoku komplexu je přebytek iontu M:** Veškerý ligand je vázán v komplexu ML:

$$c_L = [ML] \quad \text{a dále} \quad [M] = c_M - [ML] = c_M - c_L \qquad pM = -\log(c_M - c_L).$$

b) **V roztoku není přebytek žádné ze složek:** zreagovala ekvimolární množství kovu a ligandu, a platí $c_M = c_L$.

V roztoku jsou jen částice ML a rovnovážná koncentrace kovu M je dána stupněm disociace komplexu. Platí: [M] = [L] a dále $[ML] = c_L = c_{ML}$. Dosazením do K bude

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M]^2} = \frac{c_{ML}}{[M]^2} \quad \text{z čehož je} \quad [M] = \sqrt{\frac{c_{ML}}{K_{ML}}} \qquad pM = \tfrac{1}{2}(\log K_{ML} - \log c_{ML}).$$

c) **Roztok obsahuje přebytek ligandu L:** Veškerý kov je převeden do komplexu ML a v roztoku je přítomný volný ligand L a směs se chová vůči iontům kovu M jako tlumivá směs. Platí

$$[M] = \frac{1}{K_{ML}} \cdot \frac{[ML]}{[L]}$$

Když $[ML] = c_M$ (a všechen kov přešel do komplexu) a $[L] = c_L - c_M$, lze pro [M] psát

$$[M] = \frac{1}{K_{ML}} \cdot \frac{c_M}{c_L - c_M} \qquad pM = \log K_{ML} + \log \frac{c_L - c_M}{c_M}$$

Pro každý stupeň definovat příslušnou rovnovážnou konstantu. Např. pro tvorbu tetraammin-měďnatého komplexu lze psát:

$$Cu^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)]^{2+} \qquad K_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]} = 10^{4,04}$$

$$[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_2]^{2+} \qquad K_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu(NH_3)^{2+}][NH_3]} = 10^{3,43}$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_3]^{2+} \qquad K_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} = 10^{2,8}$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} \qquad K_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(NH_3)_3^{2+}][NH_3]} = 10^{1,53}$$

Konstanty K_1, K_2, K_3 a K_4 jsou **dílčí (konsekutivní) konstanty stability**.

Pro úhrnnou reakci $Cu^{2+} + 4\ NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ platí **úhrnná konstanta stability**

$$\beta_{4(T,I)} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 10^{11,8}$$

definovaná pro teplotu 20°C a iontovou sílu $I = 0,1$.

Plyne

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4.$$

Podobně platí pro chelát s ethylendiaminem $[Cu(en)_2]^{2+}$ úhrnná konstanta stability

$$\beta_{2(T,I)} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[Cu(en)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}][(en)]^2} = 10^{20,4}$$

Velikost konstanty $\beta_{2(T,I)}$ svědčí o stabilních a nestabilních komplexech, tzn. o zastoupení jejich disociovaných a nedisociovaných částicích v roztoku.

Porovnávat stabilitu komplexů na základě srovnání jejich konstant stability je možné pouze u komplexů se stejnou stechiometrií.

Nejstabilnější komplex je chelát s EDTA (kyselinou ethylendiamintetraoctovou).

4.3 Vliv vedlejších reakcí na komplexotvornou rovnováhu

Rovnováhy v roztocích jsou ovlivňovány vedlejšími reakcemi (součástmi tlumivého roztoku, maskovacím činidlem, a pod.), které váží část reagujících složek a odnímají je hlavní reakci.

Pro jednoduchou komplexotvornou rovnováhu

$$M + L = ML \qquad \text{a příslušnou konstantu} \qquad \beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Koncentrace složek M a L, které nejsou vázány v komplexu ML, jsou [M'] a [L'] a koncentraci všech forem komplexu [ML'], můžeme rovnováhu zapsat

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

a β' je **podmíněná konstanta stability** komplexu ML

a symboly [M'], [L'] a [ML'] jsou **podmíněné koncentrace reagujících látek a komplexu**.

Pro podmíněné koncentrace reagujících látek platí:

$[M'] = c_M - [ML']$ kde c_M je celková (analytická) koncentrace kovového iontu,

$[L'] = c_L - [ML']$ kde c_L je celková (analytická) koncentrace ligandu;

$[ML'] = [ML] + [MXL] + [MX_2L] + \ldots$ kde X představuje vedlejší ligand, schopný vytvářet smíšené komplexy MXL, atd.

Míru vedlejších reakcí vyjadřují **koeficienty vedlejších reakcí** $\alpha_M(OH^-)$, $\alpha_L(H^+)$ a α_{ML}, což jsou poměr mezi podmíněnou a rovnovážnou koncentrací reagujících látek,

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \qquad \alpha_L = \frac{[L']}{[L]} \qquad \alpha_{ML} = \frac{[ML']}{[ML]}$$

Nejčastějšími vedlejšími reakcemi:

tvorba hydroxokomplexů iontu M,

protonizace ligandu L,

tvorba hydrogenkomplexů MHL,

tvorba hydroxokomplexů M(OH)L.

Platí vztah

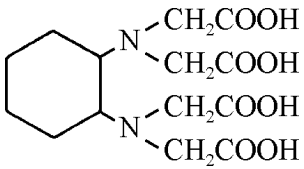
$$\beta' = \beta \qquad \frac{\alpha_{ML}(OH^-, H^+)}{\alpha_M(OH^-) \cdot \alpha_L(H^+)}$$

Protože $\alpha \geq 1$, může podmíněná konstanta β' nabývat hodnoty maximálně rovné $\beta \cdot \alpha_{ML}(OH^-, H^+)$.

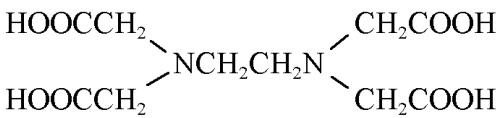
4.4 Komplexotvorné titrace

4.4.1 Chelatometrie - titrace odměrným roztokem Chelatonu 3

Chelatotvorná činidla (cheláty) představují aminopolykarbonové kyseliny:
kyselina iminodioctová $HN(CH_2COOH)_2$,
kyselina nitrilotrioctová $N(CH_2COOH)_3$ (NTA, Chelaton 1),
1,2-diamincyklohexan-N,N-tetraoctová kyselina (DCTA, Chelaton 4)
kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA, Chelaton 2)
a dihydrát její disodné soli (Chelaton 3, Ch3, KIII):

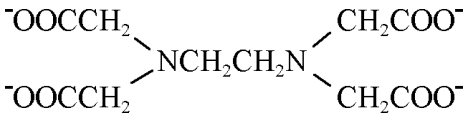


kyselina 1,2-diamincyklohexan-N,N'-tetraoctová



kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA)

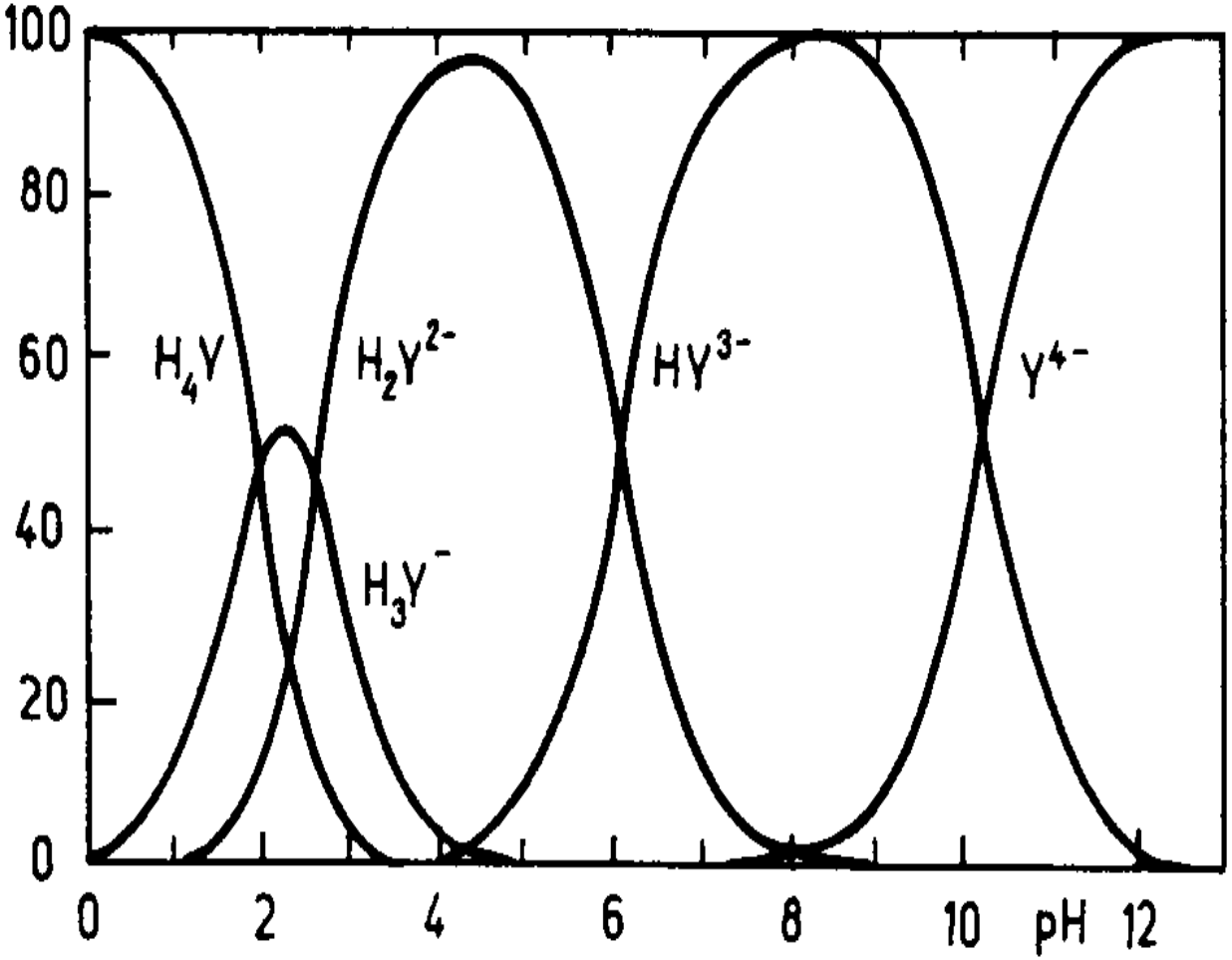
Analytické vlastnosti Chelatonu 3: 1,2-diaminoethantetraoctová kyselina, nazývaná též **kyselina ethylendiamintetraoctová**, zkráceně **EDTA** (Komplexon, Versen, Titriplex, Chelaton 2 a dihydrát její disodné soli jako Chelaton 3) značí se symbolem H_4Y. Aniont Y^{4-} značí plně deprotonizovaný zbytek molekuly kyseliny



Disodná sůl $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ je látkou používanou především jako titrační činidlo.

V závislosti na p*H* existují tyto ionty a jednotlivým disociačním formám odpovídají disociační rovnováhy a disociační konstanty:

$H_6Y^{2+} = H^+ + H_5Y^+$	$pK_1 = -0{,}1$
$H_5Y^+ = H^+ + H_4Y$	$pK_2 = 1{,}5$
$H_4Y = H^+ + H_3Y^-$	$pK_3 = 2{,}0$
$H_3Y^- = H^+ + H_2Y^{2-}$	$pK_4 = 2{,}68$
$H_2Y^{2-} = H^+ + HY^{3-}$	$pK_5 = 6{,}32$
$HY^{3-} = H^+ + Y^{4-}$	$pK_6 = 11{,}0$



Uvedené formy EDTA reagují s kovovými ionty v poměru 1 : 1 za současného uvolnění protonů, jak ukazují následující obecná schemata:

$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2\ H^+$ (p*H* 5 až 6)

$M^{3+} + H_2Y^{2-} = MY^{-} + 2\ H^+$

$M^{4+} + H_2Y^{2-} = MY + 2\ H^+$

$M^{3+} + H_3Y^{-} = MY^{-} + 3\ H^+$ (p*H* 2,5)

$M^{2+} + HY^{3-} = MY^{2-} + H^+$ (p*H* 7 až 10), a pod.

cheláty vykazují rozdílnou stálost a jejich konstanty stability jsou 10^8 až 10^{30} o stechiometrii 1 : 1.

Stabilita komplexů EDTA je značně závislá na p*H*.

Volba p*H* je závislá na vlastnostech stanovovaného iontu a na indikátoru použitém pro vizuální indikaci bodu ekvivalence.

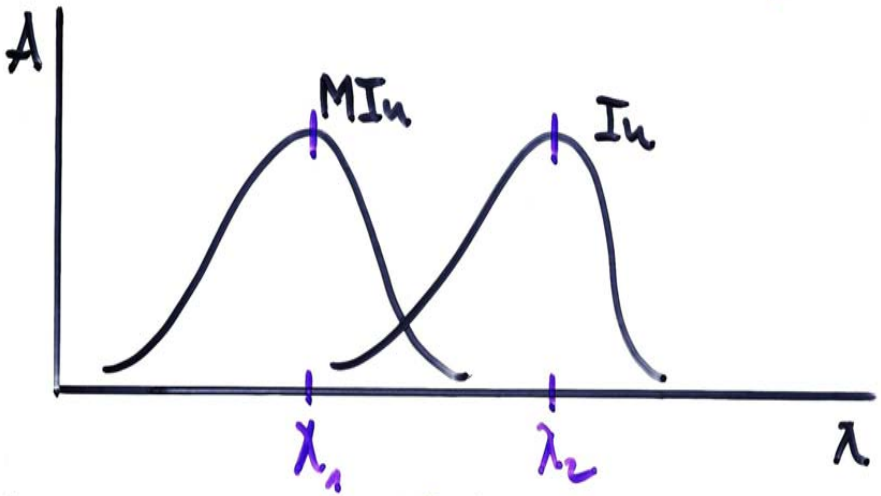
Odměrné roztoky Chelatonu 3 ($Na_2H_2Y{\cdot}2H_2O$) se připravují v koncentracích 0,1 až 0,005 mol/l.

Titrační křivky chelatometrických titrací:

Dosažení bodu ekvivalence lze sledovat vizuálně pomocí **metalochromních indikátorů**.

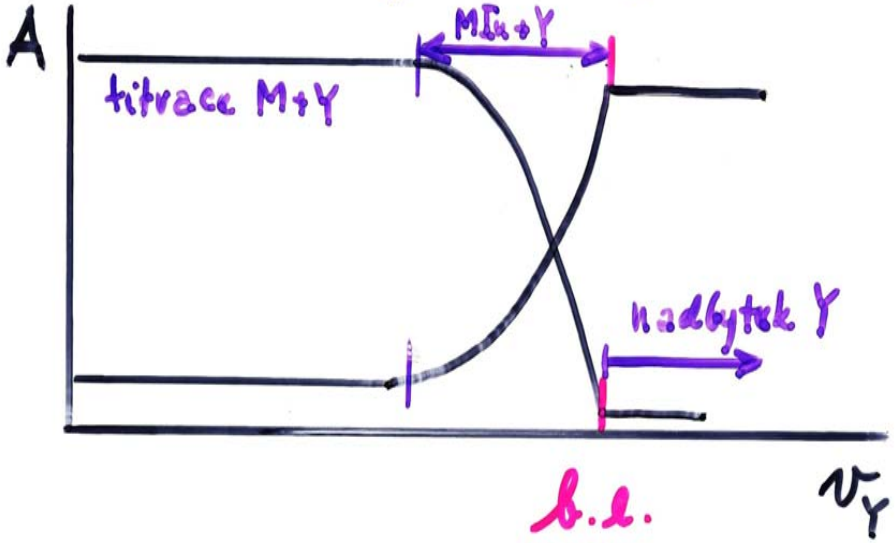
FOTOMETRICKÁ TITRACE S INDIKÁTOREM (CHELATOMETRICKÁ)

$MIn + Y = MY + In$, Y = EDTA



Průběh titrační křivky mezi p*M* (tj. -log [M]) a spotřebou titračního činidla v bodech křivky:

(1) na počátku, tj. před přídavkem titračního činidla (titrantu);
(2) před dosažením bodu ekvivalence;
(3) v ekvivalenci;
(4) za bodem ekvivalence,
(5) v bodě dvojnásobné ekvivalence.



(1) Počáteční bod titrační křivky je bod, v němž je p*M* dáno analytickou koncentrací stanovovaného kovu $[M] = c_M$; čili

$$pM = -\log c_M$$

(2) Až do bodu ekvivalence je v roztoku přebytek neztitrovaného kovu.

Okamžitá koncentrace kovu je rozdíl původní analytické koncentrace a koncentrace přidaného titračního činidla $[M] = c_M - c_L$ a platí vztah

$$c_M = \frac{c_{M,0} \cdot V_{M,0}}{V_{M,0} + V_L}$$

kde $c_{M,0}$ je počáteční koncentrace stanovovaného kovu v původním objemu $V_{M,0}$.

Pro **koncentraci přidaného titračního činidla** platí vztah

$$c_L = \frac{c_{L,0} \cdot V_L}{V_{M,0} + V_L}$$

kde $c_{L,0}$ je analytická koncentrace titračního činidla, V_L je okamžitá spotřeba titračního činidla.

(3) V bodě ekvivalence je veškerý kov v komplexu ML a veškeré spotřebované titrační činidlo je také vázáno v komplexu ML.

Koncentrace obou složek bude menší než koncentrace nedisociovaného komplexu [ML]

$$[ML] \gg [M] = [L]$$

Koncentrace vzniklého komplexu je prakticky rovna původní analytické koncentraci titrovaného kovu c_M ve výsledném objemu $V_{M,0} + V_L$.

Platí $[ML] = c_M$ a pro konstantu stability obdržíme

$$\beta_{ML} = \frac{c_M}{[M]^2} \qquad pM = \tfrac{1}{2}(\log \beta_{ML} - \log c_M)$$

(4) Za bodem ekvivalence je v roztoku směs komplexu ML a přebytečného titračního činidla L, která se chová vůči iontům M jako **tlumivá směs**.

Z konstanty stability komplexu platí pro rovnovážnou koncentraci [M]:

$$[\mathrm{M}] = \frac{1}{\beta_{\mathrm{ML}}} \cdot \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{L}]}$$

Předpokládáme-li, že všechen stanovovaný kov přešel do komplexu, pak koncentrace komplexu $[\mathrm{ML}] = c_{\mathrm{M}}$. Dále předpokládáme, že koncentrace nadbytečného ligandu je v každém okamžiku rovna $[\mathrm{L}] = c_{\mathrm{L}} - c_{\mathrm{M}}$ a po dosazení bude

$$\mathbf{[M]} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\beta}_{\mathbf{ML}}} \cdot \frac{\boldsymbol{c}_{\mathbf{M}}}{\boldsymbol{c}_{\mathbf{L}} - \boldsymbol{c}_{\mathbf{M}}} \qquad \textbf{a dále} \qquad \mathbf{p}\boldsymbol{M} = \log \boldsymbol{\beta}_{\mathbf{ML}} + \log \frac{\boldsymbol{c}_{\mathbf{L}} - \boldsymbol{c}_{\mathbf{M}}}{\boldsymbol{c}_{\mathbf{M}}}$$

(5) V bodě dvojnásobné ekvivalence, v němž se posuzuje výška titračního skoku, je koncentrace nadbytečného titračního činidla, tj. ligandu, rovna koncentraci přítomného komplexu, tj. $[\mathrm{L}] = [\mathrm{ML}]$ a platí

$$\beta_{\mathrm{ML}} = \frac{1}{[\mathrm{M}]} \qquad \text{a dále:} \qquad \mathrm{p}M = \log \beta_{\mathrm{ML}}$$

Příklad: Průběh titrační křivky při titraci 20 ml roztoku hořečnaté soli o koncentraci 0,01 mol/l odměrným roztokem Chelatonu 3 o koncentraci 0,02 mol/l. Konstanta stability chelatonátu hořečnatého je $10^{8,6}$ a log β = 8,6.

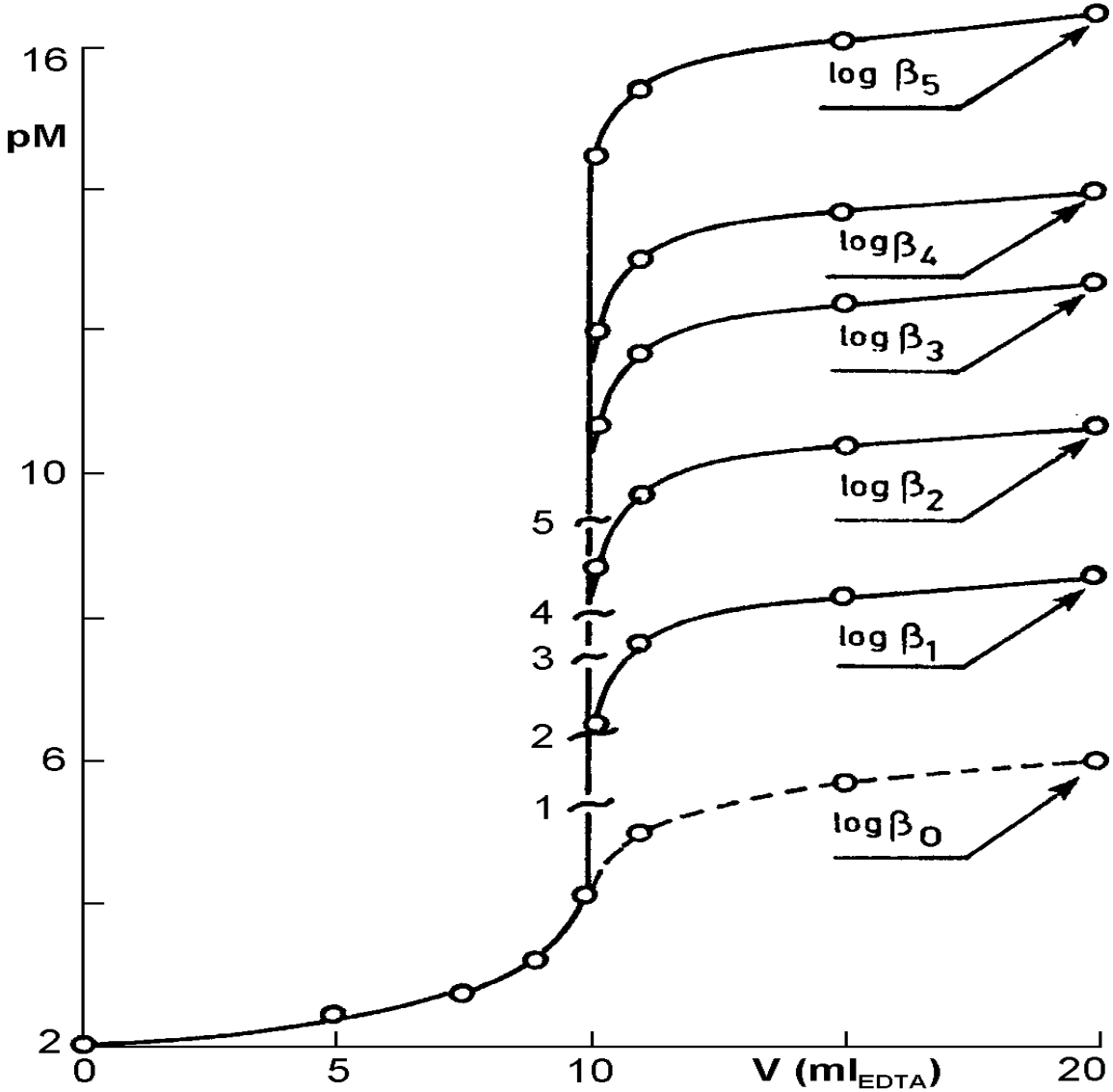
Vypočtené p*M* jsou pro přídavky chelatonu v tabulce:

Ch 3 [ml]	Celkový objem [ml]	Koncentrace [mol/l]	*pM*
0,0	20,0	$1{,}00.10^{-2}$	2,00
5,0	25,0	$4{,}00.10^{-3}$	2,40
7,5	27,5	$1{,}82.10^{-3}$	2,74
9,0	29,0	$6{,}90.10^{-4}$	3,16
9,9	29,9	$6{,}70.10^{-5}$	4,17
10,0	30,0	$4{,}07.10^{-6}$	5,39
10,1	30,1	$2{,}51.10^{-7}$	6,60
11,0	31,0	$2{,}50.10^{-8}$	7,60
15,0	35,0	$5{,}01.10^{-9}$	8,30
20,0	40,0	$2{,}50.10^{-9}$	8,60

Titrační křivky chelatometrických stanovení iontů:

1) Mg^{2+} (pT_1; log β_1 = 8,6)
2) Ca^{2+} (pT_2; log β_2 = 10,7)
3) V^{2+} (pT_3; log β_3 = 12,7)
4) Mn^{2+} (pT_4; log β_4 = 14,0)
5) Zn^{2+} (pT_5; log β_5 = 16,5)

Titrováno 20 ml 0,01 M roztoku kovu 0,02 M Ch 3.



Vypočteným bodům odpovídá titrační křivka s titračním exponentem (1) a s vyznačením pM v bodě dvojnásobné ekvivalence hodnotou log β_1.

Pro porovnání průběhů titračních křivek:

sestrojeny křivky při titraci iontů Ca^{2+} s titračním exponentem (2) a log β_2,

sestrojeny křivky při titraci iontů V^{2+} (3) s log β_3,

sestrojeny křivky při titraci iontů Mn^{2+} (4) s log β_4 a

sestrojeny křivky při titraci iontů Zn^{2+} (5) s log β_5.

Titrační křivky iontů, tvořících cheláty s log β(MY) ≥ 10: svým průběhem jsou podobné titračním křivkám silných kyselin titrovaných silnými zásadami.

Při titracích iontů tvořících slabší komplexy (čárkovaná křivka pro log $\beta_0 = 6$): jsou stanovení zatížena velkou titrační chybou v důsledku malých změn pM v okolí bodu ekvivalence.

Titrační skok pM, určovaný v bodě dvojnásobné ekvivalence má $\Delta pM = \log \beta_{ML} + \log c_M$

Je patrno, že stejný přídavek titračního činidla vyvolá tím větší změnu pM, čím stabilnější komplex vzniká.

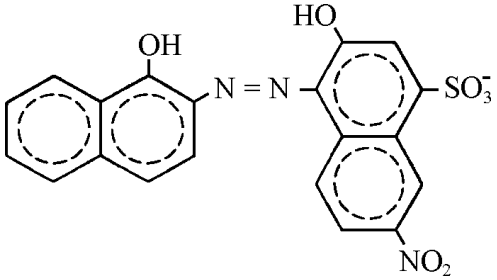
4.4.2 Metalochromní indikátory

Nejčastěji se k určení bodu ekvivalence chelatometrických titrací používají vhodné **metalochromní indikátory**. Jsou to zpravidla slabé kyseliny nebo báze, které tvoří s titrovaným kovem **indikátorový komplex**, jehož zbarvení je odlišné od zbarvení volného indikátoru v daném prostředí.

Podmínkou pro využití určitého metalochromního indikátoru k vizuální indikaci bodu ekvivalence je menší stabilita jeho komplexu s iontem kovu ve srovnání se stabilitou komplexu titračního činidla s tímto iontem. Musí platit:

$$\boldsymbol{\beta}(\mathbf{MY}) > \boldsymbol{\beta}(\mathbf{MInd})$$

Do tvorby komplexů s kovovým iontem se zapojují charakteristické funkční skupiny indikátoru a obvykle vznikají barevné cyklické cheláty. Např. **eriochromová čerň T** je azolátkou se dvěma dusíkovými donorovými atomy a dvěma hydroxyskupinami, které se stávají donory elektronů až po deprotonizaci:



Eriochromová čerň T má charakter acidobazického indikátoru se třemi barevnými acidobazickými přechody (symbolicky je eriochromová čerň T označena H_3erio):

$H_2(erio)^-$ = $H(erio)^{2-}$ = $(erio)^{3-}$

vínová *modrá* *oranžová*

V praxi se využívá především prvních dvou disociačních stupňů, tzn. diprotonizované a monoprotonizované formy. Modrá forma $H(erio)^{2-}$ se vyskytuje v rozsahu p*H* 7,5 až 10,5 a vytváří s řadou dvojmocných kationtů vínově červené indikátorové komplexy (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, a pod.), kde je kov vázán dusíkovými a kyslíkovými atomy.

Obecně lze funkci metalochromního indikátoru popsat následovně: Přídavkem malého množství indikátoru k titrovanému roztoku utvoří ekvivalentní část stanovovaného kovového iontu barevný indikátorový komplex, větší část stanovovaného iontu zůstává v roztoku jako volná. Většinou vyžaduje tvorba indikátorového komplexu poměrně přesné dodržení p*H*, a proto je nutno p*H* titrovaného roztoku nastavit vhodným pufrem nebo jiným činidlem.

Při vlastní titraci Chelatonem 3 jsou nejprve vázány do chelatonátu volné kovové ionty. Po jejich vytitrování rozruší titrační činidlo indikátorový komplex a váže do pevnějšího komplexu i ionty vázané zpočátku v indikátorovém komplexu. Tím současně přejde indikátor na původní formu, jejíž zbarvení při daném p*H* indikuje dosažení ekvivalence.

Popsané děje lze schematicky znázornit na příkladu stanovení hořečnatých iontů následujícími rovnicemi:

a) Tvorba indikátorového komplexu v prostředí amoniakálního pufru o p*H* 9 až 10 (počáteční zbarvení roztoku je vínově červené):

$$Mg^{2+} + H(erio)^{2-} = Mg(erio)^- + H^+$$

b) Titrace volných iontů Mg^{2+} Chelatonem 3 (bez barevné změny):

$$Mg^{2+} + HY^{3-} = MgY^{2-} + H^{+}$$

c) Těsně před ekvivalencí (přechod vínově červeného indikátorového komplexu na modrý volný indikátor):

$$Mg(erio)^{-} + HY^{3-} = MgY^{2-} + H(erio)^{2-}$$

Konec titrace je určen vznikem čistě modrého zbarvení, které vyvolají 1 až 2 kapky titračního činidla.

Na průběhu titračních křivek chelatometrických titrací bylo ukázáno, že titrační skok roste s hodnotou konstanty stability příslušného chelatonátu. Tím je rovněž dána velikost změny pM v okolí bodu ekvivalence. Správná titrace předpokládá, že se konec titrace co nejvíce blíží bodu ekvivalence.

Protože je obvykle konec titrace indikován v okamžiku maximální barevné změny roztoku, kdy je poměr rovnovážných koncentrací indikátorového komplexu, v našem případě $Mg(erio)^{-}$ a volného indikátoru $H(erio)^{2-}$, roven jedné, platí:

$$[Mg(erio)^{-}] = [H(erio)^{2-}] \quad \text{a dále:} \quad pM = \log \beta(Mg(erio)^{-})$$

Pro pM v bodě ekvivalence bylo odvozeno:

$$pM = \tfrac{1}{2} (\log \beta(MgY^{2-}) - \log c(Mg^{2+}))$$

Předpokládáme dále, že pro správný konec titrace musí platit:

$$pM = pM_{k.t.}$$

takže platí zároveň:

$$\log \beta(Mg(erio^{-})) = \tfrac{1}{2} (\log \beta(MgY^{2-}) - \log c(Mg^{2+}))$$

Výsledný výraz potvrzuje již dříve uvedený požadavek pro vizuální indikaci bodu ekvivalence, aby stabilita indikátorového komplexu při přímé titraci byla menší než stabilita chelatonátu titrovaného kovu s titračním činidlem.

Pro metalochromní indikátory lze odvodit výraz pro jejich funkční oblast, tzn. oblast jejich barevné přeměny. Podobně jako při odvození funkční oblasti acidobazických indikátorů vycházíme opět z podmínky postřehu barevné změny, odpovídající barevnému přechodu indikátorového komplexu na zbarvení volného indikátoru.

Komplexotvorná rovnováha indikátorového systému je vyjádřena schematem:

$$\mathrm{M} + \mathrm{Ind} = \mathrm{MInd}$$

a odpovídající konstantou stability indikátorového komplexu:

$$\beta(\mathrm{MInd}) = \frac{[\mathrm{MInd}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{Ind}]}$$

Počátek barevné změny titrovaného roztoku postřehneme při poměru obou forem:

$$\frac{[\mathrm{MInd}]}{[\mathrm{Ind}]} = \frac{90}{10} \approx 10$$

a konec barevné přeměny při poměru obráceném, to je:

$$\frac{[\mathrm{MInd}]}{[\mathrm{Ind}]} = \frac{10}{90} \approx 0{,}1$$

Dosazením obou poměrů do vztahu pro výpočet konstanty stability obdržíme po zlogaritmování vztah pro p*M*:

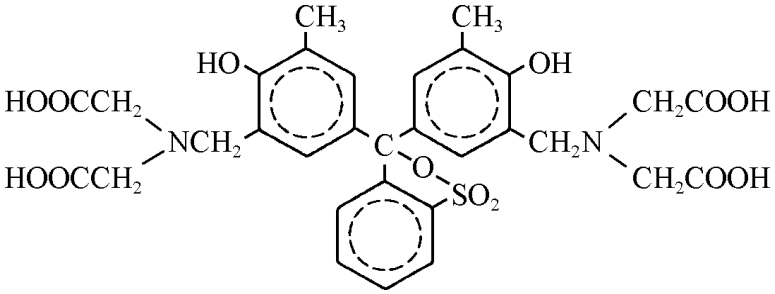
$$\mathbf{p}M = \log \beta(\mathrm{MInd}) \pm 1$$

který udává **funkční oblast metalochromního indikátoru**.

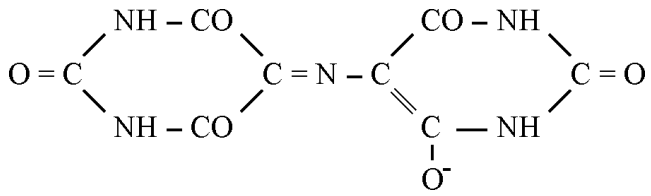
Protože většina metalochromních indikátorů reaguje velmi citlivě už na malé změny koncentrace kovového iontu a protože je tato změna při chelatometrických titracích velmi výrazná, není volba vhodného metalochromního indikátoru ve srovnání s volbou indikátorů acidobazických žádným problémem.

Mezi velmi často používané metalochromní indikátory patří z řady sulfonftaleinů např. **xylenolová oranž**, jejíž roztok je v kyselém prostředí citronově žlutý a v alkalickém prostředí červenofialový. Tento indikátor umožňuje titrační stanovení kovových iontů v prostředí HNO_3 (např. stanovení Bi^{3+} při p*H* 1 až 2, nebo thoria při p*H* 2,5 až 3,5), rovněž však v prostředí slabě kyselém, upraveném octanovým pufrem nebo urotropinem na p*H* 5 až 6 (stanovení iontů Pb^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, atd). Toho lze využít při následné titraci směsi kovů.

Chelatotvorné vlastnosti **xylenolové oranže** jsou dány větším počtem donorových atomů v molekule, jak ukazuje strukturní vzorec tohoto indikátoru:



Mezi indikátory tohoto typu patří dále fenolová červeň a kresolová červeň. Pro titrace v silně alkalickém prostředí se často používá amonná sůl purpurové kyseliny - **murexid**:



Tento indikátor tvoří např. s ionty Ca^{2+} červenofialový komplex a s ionty Ni^{2+}, Cu^{2+} a Co^{2+} komplexy žluté. Konec titrace je indikován vznikem modrofialového až modrého zbarvení, které přísluší volnému indikátoru v alkalickém prostředí.

4.4.3 Typy chelatometrických titrací

Odměrná stanovení Chelatonem 3 se provádějí jak přímou titrací, tak nepřímou i zpětnou. Pro některé z nepřímých titrací se používá termín vytěsňovací titrace.

a) **Přímou titrací** se stanovují zejména dvojmocné kationty v pufrovaném alkalickém a slabě kyselém prostředí. Je to nejčastěji používaný typ stanovení. Zvláštní případ přímých titrací představují **následné titrace** umožňující stanovení kationtů ve směsích. Provádí se buď z jediného podílu vzorku a nebo ze dvou alikvotních podílů. Příkladem stanovení dvou kovů z jediného podílu je titrace iontů Bi^{3+} a Pb^{2+} na xylenolovou oranž. Nejprve se ztitruje v kyselém prostředí iont Bi^{3+} a po úpravě p*H* na 5 až 6 se v témže roztoku titruje iont Pb^{2+} (princip byl vysvětlen v kapitole 4.4.2.).

Ze dvou alikvotních podílů se stanovuje např. směs iontů Pb^{2+} a Zn^{2+} nebo směs Mg^{2+} a Ca^{2+}. V prvním případě se ztitruje v prvním podílu suma obou iontů na xylenolovou oranž v prostředí urotropinu (Pb^{2+} + Zn^{2+}), ve druhém podílu se zamaskuje zinečnatý iont 1,10-fenanthrolinem a ztitruje se pouze olovnatý iont. Z rozdílu spotřeb se určí spotřeba odpovídající iontu Zn^{2+}.

V kombinaci iontů Mg^{2+} + Ca^{2+} se ztitruje suma obou iontů v amoniakálním prostředí za použití eriochromové černi T, ve druhém podílu se alkalickým hydroxidem vysráží hydroxid hořečnatý a ve vzniklé suspenzi se ztitrují na murexid volné ionty Ca^{2+}. Rozdíl spotřeb odpovídá obsahu Mg^{2+}.

b) **Nepřímou titrací** lze stanovit kovový iont, který sice nelze chelatometricky titrovat, který však vytváří s vhodným chelatometricky stanovitelným kationtem sraženinu podvojné soli. Po odfiltrování, promytí a rozpuštění sraženiny lze stanovit obsah druhého kationtu a jeho prostřednictvím nepřímo i prvého iontu. Příkladem je stanovení sodného iontu, který vytváří potrojný octan uranylo-zinečnato-sodný $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$. V této sraženině lze stanovit zinek a z jeho obsahu vypočítat obsah sodíku v původním roztoku před srážením.

Zvláštním případem nepřímé titrace je **vytěsňovací titrace**, která je založena na rozdílné stabilitě chelatonátů různých kovů. Jak vyplývá z přehledu komplexů kovových iontů s různými ligandy, vytváří většina kovů s Chelatonem 3 stabilnější komplexy než hořečnaté nebo zinečnaté ionty. Toho lze využít ke stanovení kovů, pro které nemáme vhodný indikátor nebo které se při p*H* titrace snadno vylučují z roztoku.

Obvykle se k roztoku chelatonátu hořečnatého nebo zinečnatého odměří analyzovaný vzorek. Ekvivalentní množství vytěsněných iontů Mg^{2+} nebo Zn^{2+} se ztitruje na vhodný indikátor odměrným roztokem Chelatonu 3. Stanovení lze vyjádřit následujícími reakcemi:

$M^{2+} + MgY^{2-} = MY^{2-} + Mg^{2+}$ *vytěsnění Mg^{2+} z chelátu*

$Mg^{2+} + HY^{3-} = MgY^{2-} + H^{+}$ *titrace vytěsněné hořečnaté soli*

Dalším příkladem je stanovení stříbra, které nelze přímo titrovat chelatometricky. Postupujeme tak, že k roztoku kyanokomplexu niklu přidáme roztok vzorku, obsahujícího ionty Ag^{+}. Proběhne reakce:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2\ Ag^{+} = Ni^{2+} + 2\ [Ag(CN)_2]^{-}$$

Chelatonem 3 pak ztitrujeme ekvivalentní množství niklu a ze známé stechiometrie vypočteme obsah stříbra ve vzorku.

c) **Zpětné titrace (retitrace)** využívají rovněž poměrně malé stability chelatonátů Mg^{2+} a Zn^{2+} ve srovnání s chelatonáty jiných kovových iontů. Ke vzorku se přidává známý objem odměrného roztoku Chelatonu 3 a jeho přebytek se **retitruje** odměrným roztokem hořečnaté nebo zinečnaté soli. Uvedený postup je vhodný pro stanovení kovů, které netvoří se známými indikátory indikátorové komplexy nebo naopak s nimi tvoří komplexy stabilnější, než s titračním činidlem. Příkladem jsou ionty Al^{3+}, vytvářející s většinou používaných indikátorů velmi pevné komplexy, nerozložitelné Chelatonem 3.

Další variantou je titrace přebytku kationtu, který byl součástí srážecího činidla při stanovení určitého aniontu. Příkladem je titrace nadbytečných barnatých iontů po vysrážení síranu ve formě $BaSO_4$. Obdobně lze titrovat přebytek komplexotvorného kationtu. Např. při stanovení kyanidu se využívá schopnosti nikelnatých iontů vytvářet stabilní tetrakyanonikelnatan $[Ni(CN)_4]^{2-}$ působením odměrného roztoku iontu Ni^{2+}, jehož přebytek se ztitruje chelatometricky.

4.4.4 Merkurimetrie - titrace odměrným roztokem Hg^{2+}

Merkurimetrické titrace jsou založeny na reakci rtuťnatých iontů s anionty, které vytvářejí rozpustné, ale velmi málo disociované rtuťnaté sloučeniny. Jsou to především ionty Cl^-, Br^-, CN^- a SCN^-.

Jako titrační činidlo se používá odměrný roztok dusičnanu nebo chloristanu rtuťnatého. Ke standardizaci odměrných roztoků je vhodný chlorid sodný.

K indikaci bodu ekvivalence se používá nitroprussid sodný $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (podle **Votočka**), kdy první přebytečná kapka titračního činidla vyvolá vznik bílého, opalizujícího zákalu nitroprussidu rtuťnatého, zřetelného zvláště dobře proti černému pozadí.

Druhý způsob využívá jako indikátor difenylkarbazid nebo difenylkarbazon (podle **Dubského** a **Trtílka**), které tvoří po dosažení bodu ekvivalence s rtuťnatými ionty rozpustný fialový komplex.

Vlastní merkurimetrické titrace jsou spojeny s postupnou tvorbou rozpustných komplexů různé stability. Např. při titraci chloridových iontů vznikají následující komplexy:

$$HgCl_4^{2-} \rightarrow HgCl_3^- \rightarrow HgCl_2 \rightarrow (HgCl^+)$$

$$\beta_4 = 10^{15,1} \qquad \beta_3 = 10^{14,1} \qquad \beta_2 = 10^{13,2} \qquad \beta_1 = 10^{6,7}$$

Hodnoty konstant β_4 až β_2 svědčí o pozvolném poklesu stability nedisociovaných sloučenin až do stechiometrie 2 : 1 (vznik $HgCl_2$), kdy další přídavek titračního činidla předpokládá vznik příliš slabého komplexu, tzn. prudký pokles p*M*. Místo příliš slabého komplexu $HgCl^+$ však vzniká buď bílá opalescence nitroprussidu rtuťnatého nebo fialový komplex difenylkarbazidu s rtuťnatými

ionty. Oba indikátory proto v okamžiku dosažení stechiometrie Hg : X = 1 : 2 indikují konec titrace, kdy pro všechny uvedené anionty platí při výpočtu jejich obsahu na základě spotřeby titračního činidla poměr látkových množství:

$$n(Hg^{2+}) = ½\, n(X^{-})$$

Z této úvahy zároveň vyplývá, že předpokládaný teoretický průběh titrační křivky má v porovnání s chelatometrickou titrační křivkou opačný průběh, tzn. v okolí bodu ekvivalence prudce poklesne hodnota p*M* (vzroste koncentrace Hg^{2+} v roztoku) a titrační křivka svým průběhem připomíná křivku titrace zásady silnou kyselinou. Strmost titračních křivek aniontů, titrovatelných rtuťnatou solí, roste se stoupající stabilitou vznikajících nedisociovaných rtuťnatých solí, jak ukazuje následující řada:

$$HgCl_2 < HgBr_2 < Hg(SCN)_2 < Hg(CN)_2$$

$$\beta = 10^{13,2} \quad \beta = 10^{17,1} \quad \beta = 10^{17,3} \quad \beta = 10^{32,8}$$

Na principu merkurimetrických titrací je založena **titrace rtuťnatých iontů** odměrným roztokem thiokyanatanu amonného nebo draselného. Její průběh však připomíná chelatometrickou titraci. Dosažení bodu ekvivalence při stechiometrii $Hg(SCN)_2$ je indikováno železitými ionty, které vytvoří po dosažení bodu ekvivalence krvavě červené zbarvení roztoku způsobené komplexním iontem $Fe(SCN)^{2+}$.

Merkurimetrické titrace je využíváno rovněž v organické analýze pro **stanovení chloru Schönigerovou metodou**. Organická látka, zabalená v bezpopelném, chloruprostém filtračním papíře, se spálí v atmosféře kyslíku nad absorpčním alkalickým roztokem peroxidu vodíku v kuželové baňce, do jejíhož zábrusu je zataven platinový drátek pro upevnění navážky vzorku. Spálením vzniklý elementární chlor se v absorpčním roztoku zredukuje na chloridový iont, který

se ztitruje chloristanem rtuťnatým na difenylkarbazid jako indikátor. Pro vyloučení případné systematické chyby se provádí tzv. slepý pokus za stejných podmínek jako vlastní stanovení, spaluje se však samotný filtrační papír bez vzorku. Zjištěná spotřeba rtuťnaté soli, obvykle blízká nule, se pak odečítá od spotřeby při vlastním stanovení halogenu v organické látce. Schönigerova metoda je vhodná pro stanovení chloru i bromu, který se po spálení absorbuje za vzniku iontu Br^-.

4.4.5 Argentometrická titrace kyanidů podle Liebiga

S tvorbou komplexů souvisí titrace kyanidů odměrným roztokem $AgNO_3$. Do bodu ekvivalence se uplatňuje komplexotvorná reakce:

$$2\ CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$

Teprve po úplném převedení iontů CN^- do stabilního kyanostříbrnanového komplexu ($\log \beta_2 = 20{,}5$) vznikne prvním nadbytkem stříbrných iontů zákal kyanidu stříbrného:

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = 2\ AgCN$$

Pro titrační stechiometrii platí:

$$n(Ag^+) = ½\ n(CN^-)$$

Podstatného zvýraznění konce titrace se dosáhne přídavkem jodidu draselného, který v ekvivalenci utvoří s první nadbytečnou kapkou titračního činidla žlutou sraženinu AgI. Titrace se obvykle provádí v amoniakálním nebo alkalickém prostředí, v němž je AgI nerozpustný.

Na principu Liebigovy metody je založeno nepřímé stanovení kovových iontů, které tvoří s kyanidem dostatečně stabilní kyanokomplexy.

Jako příklad uvedeme stanovení nikelnatých iontů, které reagují s přebytečným odměrným roztokem KCN za vzniku tetrakyanonikelnatanového komplexu ($\log \beta_4 = 30{,}2$) podle rovnice:

$$Ni^{2+} + 4\ CN^- = [Ni(CN)_4]^{2-}$$

Zpětnou titrací nespotřebovaného kyanidu odměrným roztokem $AgNO_3$ se určí látkové množství kyanidu, odpovídající přítomnému nikelnatému iontu.

Při výpočtu obsahu niklu ve vzorku je třeba uvážit obě komplexotvorné rovnováhy a jim odpovídající stechiometrii:

$$n(Ni^{2+}) = \frac{1}{4}\, n(CN^{-}) \qquad \text{a} \qquad n(Ag^{+}) = \frac{1}{2}\, n(CN^{-})$$