

Úloha č. 11

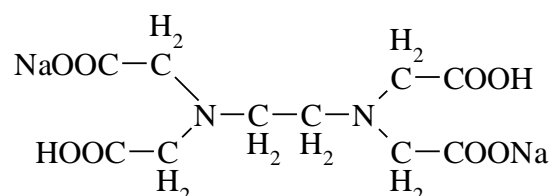
KOMPLEXOMETRIE

Princip

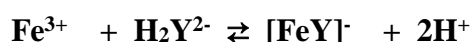
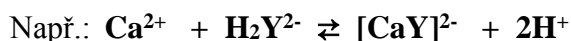
Při komplexotvorných reakcích vznikají komplexy – sloučeniny, v nichž se k centrálnímu atomu nebo iontu vážou ligandy donor-akceptorovou (koordinační) vazbou. Centrální atom musí mít ve svém elektronovém obalu volné orbitály a ligand naopak musí mít schopnost poskytnout elektronový pár. Reakce komplexu s ligandem je vratná, takže se v roztoku, v němž reaguje kationt kovu M s ligandem L, ustaví chemická rovnováha, kterou popisuje rovnovážná konstanta, v tomto případě nazývaná konstanta stability β_n .



Stanovovaný kationt kovu reaguje s činidlem, což je nejčastěji disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové – EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), která je známá pod obchodním názvem Chelaton 3 nebo Komplexon 3



za vzniku málo disociovaného, ve vodě rozpustného komplexu, **vždy** v molárním poměru **1:1**.



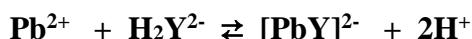
Při reakci jsou uvolňovány protony, a proto je průběh reakce ovlivněn hodnotou pH. Z tohoto důvodu jsou chelatometrické reakce prováděny v přítomnosti tlumiče, aby prostředí pH spadalo do oblasti maximální stability daného komplexu.

Bod ekvivalence je nejčastěji indikován pomocí tzv. metalochromních indikátorů, které tvoří s kovovým kationtem slabý barevný komplex $[\text{MInd}]$. Indikátoru je přidáváno velmi málo, ve srovnání s látkovým množstvím přítomného kovu \rightarrow v roztoku je přítomen volný kovový ion a dále kovový ion vázaný do komplexu s indikátorem $[\text{MInd}]$, který způsobí zbarvení roztoku. Při titraci reaguje s chelatonem nejprve volný kovový ion a vytváří s ním většinou bezbarvý komplex $[\text{MY}]^{z-4}$. Ke konci titrace, kdy je veškerý volný kovový ion ve formě komplexu s H_2Y^{2-} je barevný indikátor vytěšňován z komplexu $[\text{MInd}]$ chelatonem a vzniká stabilnější komplex $[\text{MY}]^{z-4}$. Volná forma metalochromního indikátoru musí mít zřetelně odlišné zbarvení od svého komplexu. Protony uvolněné probíhajícími reakcemi jsou vázány bazičkou složkou pufry.

V této úloze se při chelatometrickém stanovení Ca^{2+} a Mg^{2+} vedle sebe se vychází z možnosti titrovat pomocí Chelatonu 3 oba ionty současně v prostředí amoniakálního tlumivého roztoku

(pH 10) za použití metalochromního indikátoru Eriochromové černě T (stanovení sumy obou iontů – Ca^{2+} a Mg^{2+}). Samotný vápník se pak stanoví titrací v silně zásaditém prostředí (pH 11 až 12), kdy je hořčík vysrážen do podoby gelovité sraženiny $\text{Mg}(\text{OH})_2$, která již nereaguje s Chelatonem 3 a v tomto případě již neruší stanovení. Pro stanovení samotného vápníku se jako indikátor používá murexid (případně též fluorescenční indikátor fluorexon). Obsah hořčíku se vypočítá z rozdílu obou titrací.

Vlastnímu stanovení sledovaných iontů předchází standardizace roztoku Chelatonu 3 pomocí 0,05M dusičnanu olovnatého:



Činidla a chemikálie

1. Tlumivý roztok, pH = 10 ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$)
2. 10% vodný roztok urotropinu
3. 2M NaOH
4. 0,05M roztok Chelatonu 3
5. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a.
6. Metalochromní indikátory: xylenolová oranž, eriochromová čern T, murexid
7. 2M HNO_3

Pracovní postup

1. Odběr vzorku pitné vody z vlastního zdroje

Pro stanovení celkové tvrdosti vody si mohou studenti donést vlastní vzorek pitné vody (domácí studna, vodovod v místě bydliště, přírodní pramen atd.) Objem odebraného vzorku by měl být alespoň 250ml. Odběrová nádoba (např. PET láhev od balené pitné vody) by měla být před vlastním odběrem důkladně vypláchnuta odebíranou vodou. V případě, že se jedná o vodu z vodovodního řádu, je třeba ji nechat důkladně odpustit alespoň 5 min.

2. Příprava odměrného roztoku primárního standardu dusičnanu olovnatého

Vypočítá se navážka $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ potřebného pro přípravu 50 ml roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci 0,05 mol/l:

$$m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \cdot V \cdot M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$$

kde:

$m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ – navážka dusičnanu olovnatého [g]

$c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ – koncentrace odměrného roztoku dusičnanu olovnatého [mol/l]

$M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ – molární hmotnost dusičnanu olovnatého [g/mol]

V – objem připravovaného roztoku [$50 \cdot 10^{-3}$ l]

Naváží s přesností na $\pm 0,1$ mg (tj. na analytických vahách) navážka $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ blízká vypočtené navážce, rozpustí se v malém množství destilované vody předem okyselené 2 – 3 kapkami 2M HNO_3 (okyselení je nutné, aby se zabránilo hydrolýze Pb^{2+} a vzniku obtížně rozpustného hydroxidu olovnatého). Následně se roztok kvantitativně

převeďte do 50ml odměrné baňky, doplní destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchá. Ze skutečné navážky $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ se vypočítá skutečná koncentrace připraveného roztoku:

$$c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}}{V \cdot M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}}$$

3. Standardizace odměrného roztoku Chelatonu 3

Do titrační baňky se odpipetuje 10 ml odměrného roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, zředí se destilovanou vodou na cca 100 – 150 ml, přidá se 5 ml 10% roztoku urotropinu a indikátor **xylenolová oranž** do slabě fialového zbarvení. Roztok se titruje odměrným roztokem Chelatonu 3 do citronově žlutého zbarvení. Standardizace se provede paralelně dvakrát, pokud se obě získané spotřeby liší více než o 0,1 ml, provede se ještě třetí standardizace. Z průměrné hodnoty spotřeby se vypočítá přesné koncentrace odměrného roztoku Chelatonu 3:

$$c_{\text{Chel}} = \frac{c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}}{V_{\text{Chel}}}$$

kde:

c_{Chel} – přesná koncentrace odměrného roztoku Chelatonu 3 [mol/l]

$c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ – skutečná koncentrace odměrného roztoku dusičnanu olovnatého [mol/l]

$V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ – pipetovaný objem odměrného roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [ml]

V_{Chel} – průměrná spotřeba odměrného roztoku Chelatonu 3 při standardizaci [ml]

4. Příprava roztoku neznámého vzorku

Zadaný vzorek v 200ml odměrné baňce se doplní destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchá.

5. Stanovení celkového obsahu Ca^{2+} a Mg^{2+} v neznámém vzorku

Nejprve se provede slepý pokus: Do čisté titrační baňky se odměří cca 25 ml destilované vody, přidají se 4 ml pufru (pH 10) a na špičku lžičky indikátoru **eriochromová čerň T**. Je-li vzniklý roztok od počátku zbarven jasně modře, titrace se již neprovádí a spotřeba při slepém pokusu $A_0 = 0$ ml. Pokud má vzniklý roztok nádech do červené barvy či je červeně zbarven, titruje se pomalu připraveným odměrným roztokem Chelatonu 3. K barevné změně dojde zpravidla již po přidání několika kapek. Zaznamená se spotřeba A_0 [ml]. Slepý pokus se nevykládá, nechá se jako barevná kontrola pro titraci neznámého vzorku.

Následuje titrace neznámého vzorku:

Do čisté titrační baňky se odpipetuje 25 ml roztoku vzorku, přidají se 4 ml pufru (pH 10) a na špičku lžičky indikátoru **eriochromová čerň T** – roztok se zbarví zřetelně vínově červeně. Poté se ihned titruje připraveným roztokem Chelatonu 3, o přesně známé koncentraci, do barevné změny (vínově červená→modrofialová→modrá viz slepý pokus). Titrace vzorku se provede 3x, pokud se dvě spotřeby neliší o více, jak 0,1 ml stačí 2x. Vypočítá se průměrná spotřeba A [ml].

6. Stanovení obsahu samotného Ca^{2+} v neznámém vzorku

Opět se provede slepý pokus: Do čisté titrační baňky se odměří cca 25 ml destilované vody, přidá se 5 ml 2M NaOH a na špičku lžičky indikátoru **murexid**. Má-li vzniklý roztok od počátku fialové zbarvení, titrace se již neprovádí a spotřeba při slepém pokusu $B_0 = 0$ ml. V případě, že je roztok zbarven červeně, titruje se pomalu připraveným odměrným roztokem Chelatonu 3. K barevné změně dojde zpravidla již po přidání několika kapek. Zaznamená se spotřeba B_0 [ml].

Následuje titrace neznámého vzorku:

Do čisté titrační baňky se odpipetuje 25 ml roztoku vzorku, přidá se 5 ml 2M NaOH a na špičku lžičky indikátoru **murexid**. Poté se ihned titruje připraveným roztokem Chelatonu 3 do změny zbarvení titrovaného roztoku z červené do fialové. Titrace vzorku se provede 3x, pokud se dvě spotřeby neliší o více, jak 0,1 ml stačí 2x. Vypočítá se průměrná spotřeba B [ml].

7. Výpočet obsahu Ca^{2+} a Mg^{2+} v neznámém vzorku

$$\begin{aligned} m_{\text{Ca}} &= M_{\text{Ca}} \cdot c_{\text{Chel}} \cdot (B - B_0) \cdot f \\ m_{\text{Mg}} &= M_{\text{Mg}} \cdot c_{\text{Chel}} \cdot [(A - A_0) - (B - B_0)] \cdot f \end{aligned}$$

kde:

m_{Ca} – obsah Ca^{2+} v zadaném vzorku [mg]

m_{Mg} – obsah Mg^{2+} v zadaném vzorku [mg]

M_{Ca} – molární hmotnost vápníku [g/mol]

M_{Mg} – molární hmotnost hořčíku [g/mol]

c_{Chel} – přesná koncentrace odměrného roztoku Chelatonu 3 [mol/l]

A – spotřeba odměrného roztoku Chelatonu 3 při stanovení sumy Ca^{2+} a Mg^{2+} [ml]

B – spotřeba odměrného roztoku Chelatonu 3 při stanovení samotného Ca^{2+} [ml]

A_0, B_0 – spotřeby odměrného roztoku Chelatonu 3 u slepých pokusů [ml]

f – podílový faktor [200/25 = 8]

Výsledek se hlásí v mg Ca^{2+} a Mg^{2+} .

8. Stanovení celkové tvrdosti vody

Odpipetuje se 50 ml vzorku pitné vody (voda z vodovodu v laboratoři nebo vzorek vody, který si student přinesl), přidá se 4 ml pufru (pH 10) a na špičku lžičky indikátoru **eriochromová čerň T** – roztok se zbarví zřetelně vínově červeně. Po té se ihned titruje odměrným roztokem Chelatonu 3 do první výrazné barevné změny (vínově červená → modrofialová). Titrace vzorku se provede 3x, pokud se dvě spotřeby neliší o více, jak 0,1 ml stačí 2x. Z průměrné spotřeby odměrného roztoku Chelatonu 3 při titraci vzorku vody se vypočítá celková tvrdost analyzovaného vzorku pitné vody v počtu mmol Ca v litru vody a v německých stupních [°dH], což jsou mg CaOve 100 ml vody. **Nad postupem výpočtu tvrdosti vody se studenti zamyslí sami a následně jej provedou!**

Poznámka: Pro slovní charakterizaci tvrdosti vody se užívají různé stupnice tvrdosti vody. Např. vodárny v České republice užívají následující stupnici:

| Tvrdość vody | | |
|------------------------------|----------------------|------------------------|
| Počet mmol Ca v 1 l [mmol/l] | Německé stupně [°dH] | Slovní charakteristika |
| 0 – 0,5 | 0 – 2,8 | Velmi měkká |
| 0,5 – 1,25 | 2,8 – 7 | Měkká |
| 1,25 – 2,5 | 7 – 14 | Středně tvrdá |
| 2,5 – 3,75 | 14 – 21 | Tvrdá |
| nad 3,75 | nad 21 | Velmi tvrdá |

Existují také další stupnice s odlišnými intervaly pro jednotlivé slovní charakteristiky tvrdosti vody. Kromě toho se ve světě používají i rozdílné jednotky pro vyjadřování tvrdosti vody:

- Počet mmol Ca/1 l
- Německé stupně [°dH] – počet mg CaOve 100 ml vody
- Francouzské stupně [°f] – počet mg CaCO₃ve 100 ml vody
- Anglické (Clarkovi) stupně [°E] – počet grainů CaCO₃ v 1 britském galonu vody
- Americké stupně [g/pg] – počet grainů CaCO₃ v 1 americkém galonu vody
- ppm – počet mg CaCO₃ v 1 litru vody

Doplňkové příklady

Příklad 1

V dnešní úloze jste stanovili vedle sebe obsah Ca²⁺ a Mg²⁺ iontů ve vzorku a měli byste tedy rozumět tomu, jak byl stanoven obsah samotných Ca²⁺ iontů. Vypočítejte, jaká je rozpustnost [mg/ml] Mg(OH)₂ a Ca(OH)₂ ve vodných roztocích o pH 10 a 12.

Příklad 2

Při provádění slepého pokusu pro stanovení samotného vápníku jste k 25 ml destilované vody přidali 5 ml 2M NaOH. Vypočítejte jakou hodnotu pH má takto připravený roztok (tj. roztok vzniklý smícháním 5 ml 2M NaOH a 25 ml dest. vody).

Příklad 3

Právě jste stanovili celkovou tvrdost vámi zvoleného vzorku pitné vody. Výsledek tj. celkovou tvrdost vyjádřete v následujících jednotkách:

- Počet mmol Ca/1 L
- Německé stupně [°dH] – počet mg CaOve 100 ml vody
- Francouzské stupně [°f] – počet mg CaCO₃ve 100 ml vody
- Anglické (Clarkovi) stupně [°E] – počet grainů CaCO₃ v 1 britském galonu vody

Výsledky uspořádejte do tabulky.

Příklad 4

V dnešní úloze jste museli připravovat roztok Pb(NO₃)₂ v okyselené destilované vodě, aby nevznikal málo rozpustný Pb(OH)₂. Vypočítejte, při jaké hodnotě pH by se začal srážet Pb(OH)₂ z 0,05M roztoku Pb(NO₃)₂.

Příklad 5

Vyhláškou předepsaná nejvyšší přípustná koncentrace olova v odpadní vodě vypuštěné do kanalizace je 0,1 mg/l. Vypočítejte, na jaký objem byste museli zředit v této úloze připravený roztok dusičnanu olovnatého, aby jej bylo možno vylít do výlevky.