

Přednáška #10

Komplexotvorné reakce,
konstanty stability komplexů,
chelatometrie

Komplexotvorné reakce

Reakce, při kterých vznikají komplexní sloučeniny.

Komplexní (koordinační) sloučenina obsahuje alespoň jednu koordinačně-kovalentní (dativní, donor-akceptorovou) vazbu.

Koordinačně-kovalentní vazba je tvořena elektronovým párem pocházejícím od jednoho z reaktantů - donor elektronového páru.

Akceptor elektronového páru poskytuje pro vytvoření vazby volný elektronový orbital.

Akceptor je nejčastěji v komplexní sloučenině jen jeden → centrální atom.

Donorů může být v komplexní sloučenině i více – nazývají se ligandy.

Koordinační číslo – počet vazeb mezi centrálním atomem a ligandy.

Komplex může být iont nebo elektricky neutrální molekula.

Názvosloví anorganický komplexních sloučenin

Aniontové ligandy

F⁻ fluoro (fluorido)
Cl⁻ chloro (chlorido)
Br⁻ bromo (bromido)
I⁻ jodo (jodido)
NO₂⁻ nitro
NO₃⁻ nitrato
OH⁻ hydroxo (hydroxido)
CN⁻ kyano (kyanido)
SCN⁻ thiokyanato

Neutrální ligandy

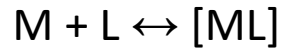
H₂O aqua
NH₃ ammin
NO nitrosyl
CO karbonyl

Příklady:

K ₄ [Fe(CN) ₆] ₄	hexakvanoželeznatan draselný
[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄	síran tetraamminměďnatý
[Al(OH) ₄] ⁻	tetrahydroxohlinitan
[Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺	tetraaquaměďnatý kation
Na ₂ [SiF ₆]	hexafluorokřemičitan sodný
Na ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]	pentakvano-nitrosylželezitan sodný
[Co(NH ₃) ₃ (H ₂ O)Cl ₂]Cl	chlorid triammin-aqua-dichlorokobaltitý

Rovnováha komplexotvorných reakcí

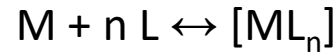
Obecná komplexotvorná reakce



Rovnovážná konstanta, tzv. konstanta stability komplexu

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

Pro víceligandový komplex



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}$$

...

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]}$$

Úhrnná konstanta stability

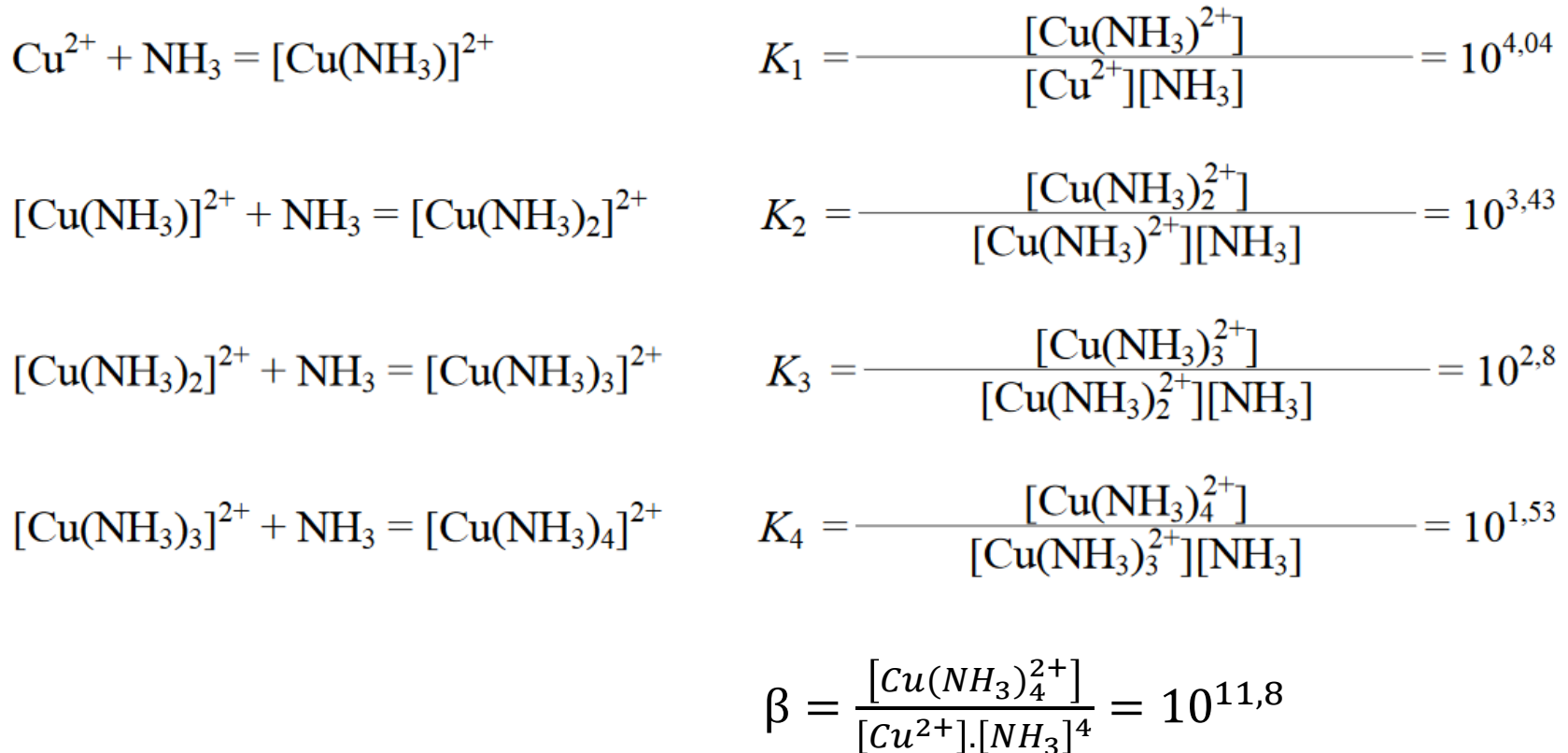
$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Konstanty stability nepoužívají aktivity, ale jen rovnovážně koncentrace. Vliv iontové síly je zahrnut v hodnotě konstanty stability. Např. jsou uváděny pro teplotu 20 °C a iontovou sílu $J=0,1$.

Rovnováha komplexotvorných reakcí

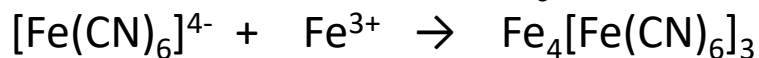
Příklad:



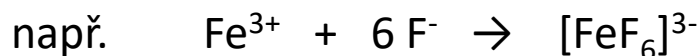
Z konstant stability komplexu lze spočítat, zda za daných podmínek komplex vznikne, jaká bude převažující forma komplexu v roztoku, vliv komplexotvorné reakce na další rovnovážné reakce (konkurenční rovnováhy), ...

Využití komplexotvorných reakcí v analytické chemii

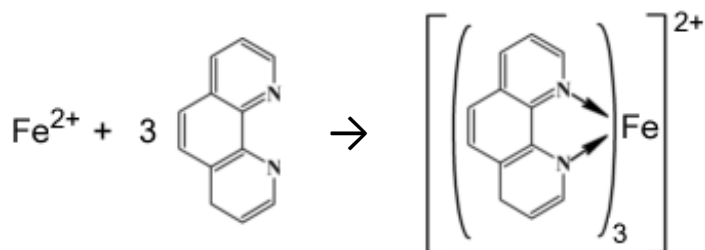
- důkazové reakce v kvalitativní analýze



- maskování analytu



- transformace analytu na barevný produkt → spektrofotometrické stanovení



- odměrná analýza – komplexometrie

- chelatometrie
- merkurimetrie

- vážková analýza

- podmínky srážení volit takové, aby se sraženina nadbytkem srážedla nerozpouštěla jako komplex - např. $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
- vysrážení málo rozpustného komplexu (např. Cd^{2+} pomocí 8-hydroxychinolinu)

Mercurimetrie

Metoda odměrné analýzy používající odměrný roztok $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nebo $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

Někdy je pro zjednodušení řazena mezi srážecí titrace, ale sraženina se zde netvoří – vznikají dobře rozpustné, ale málo disociované produkty.

Např. $2 \text{Cl}^- + \text{Hg}^{2+} \rightarrow [\text{HgCl}_2] (\text{aq})$

Analyty:

Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^-

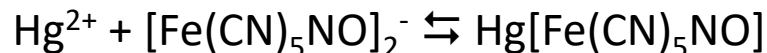
Hg^{2+} - nepřímá mercurimetrie - titrace thiokyanatanem amonným nebo draselným

Primární standard:

NaCl

Indikátory:

- nitroprussid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$



- difenylkarbazon, difenylkarbazid

- síran amonno-železitý (nepřímá mercurimetrie)

Chelatometrie

Metoda odměrné analýzy, která používá odměrný roztok chelatonu.

Analyty:

- dvojmocné až čtyřmocné kationty kovů
- některé další kationty i anionty (nepřímá nebo zpětná titrace)

Primární standardy:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , Zn, Bi, Cu, chelaton 3

Indikace:

- metalochromní indikátory (např. murexid, eriochromová čern T, xylenová oranž)
- fluorescenční indikátory (např. fluorexon)
- potenciometrická indikace (ISE)
- fotometrická titrace (metalochromní indikátor)

Chelatony

Chelaton 1 – kyselina nitrilotrioctová (NTA)

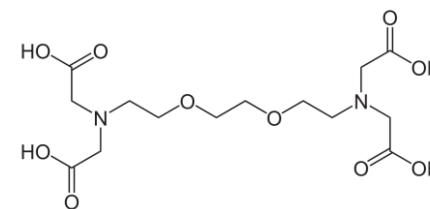
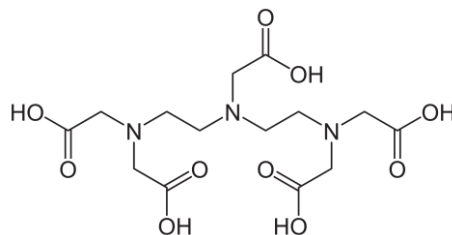
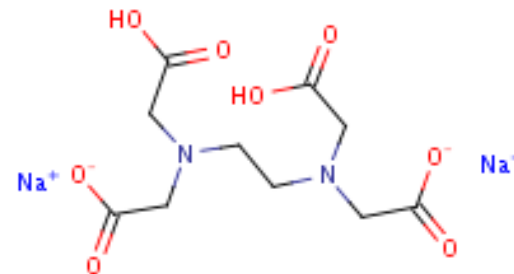
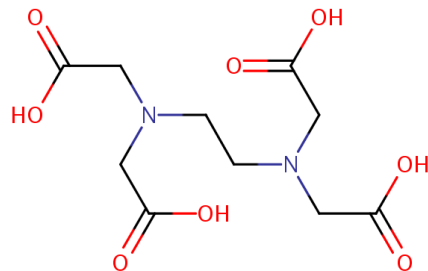
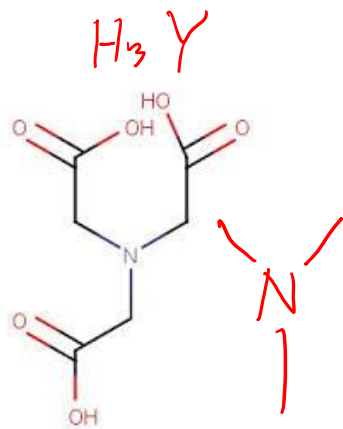
Chelaton 2 – kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA)

Chelaton 3 – dihydrát disodné soli EDTA (Ch3, KIII)

Chelaton 4 – kyselina 1,2-diamincyklohexan-N,N-tetraoctová (DCTA)

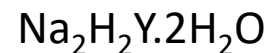
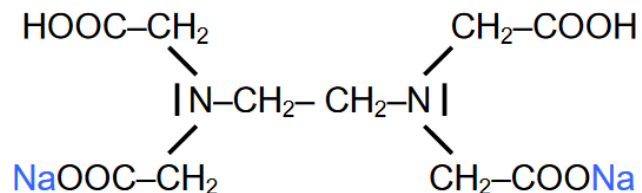
Chelaton 5 – kyselina diethylentriaminpentaoctová (DTPA)

Chelaton 6 – kyselina 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan-N,N,N',N'-tetraoctová (EGTA)



Chelatometrie

Nejčastěji se titruje odměrným roztokem chelatonu 3 – sodná sůl je lépe rozpustná, než EDTA.

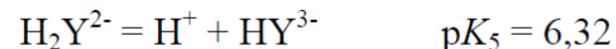
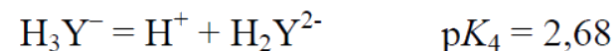
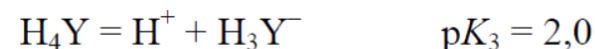
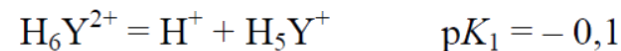
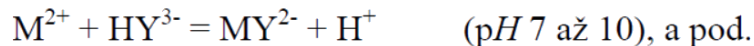
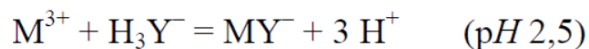
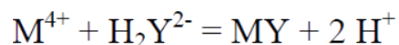
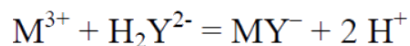
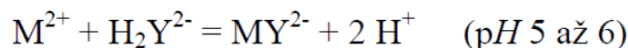


Disociace:



- chová se jako šestsytná slabá kyselina \rightarrow 6 vazebných míst

- stechiometrie tvorby komplexu je vždy 1:1



- stabilita komplexů různých kationtů s chelatonem 3 závisí na pH

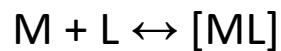
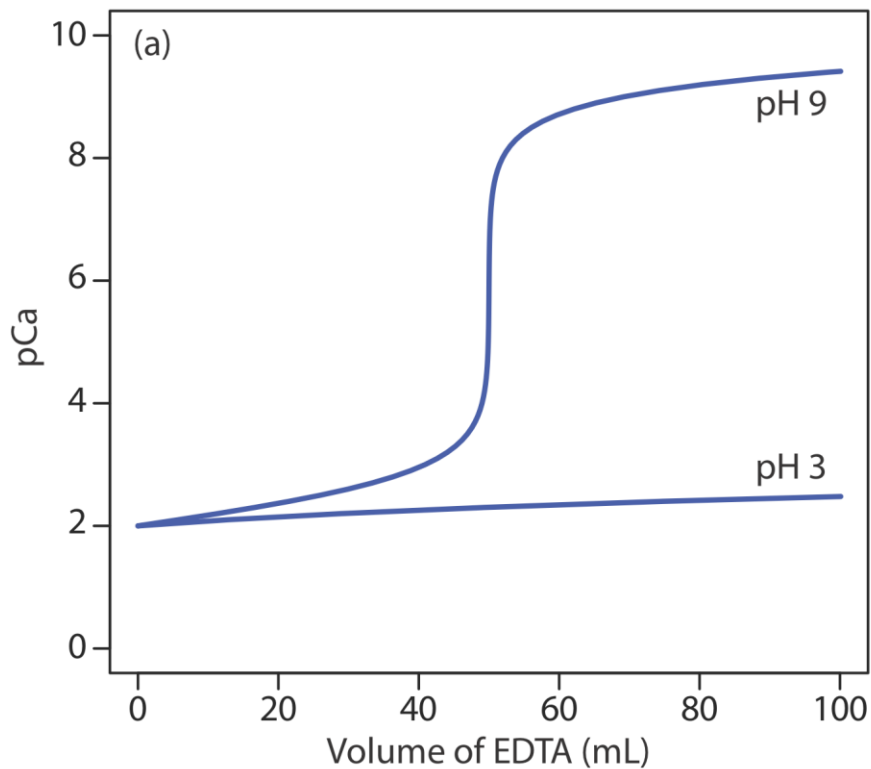
\rightarrow při titracích se používají pufrы

- indikátory se volí podle stanovovaného kationtu (každý metalochromní indikátor reaguje jen s určitými kationty kovů) a použité hodnoty pH (metalochromní indikátor funguje často i jako acidobazický indikátor)

- při potenciometrické titraci je změřený potenciál úměrný hodnotě pM

$$\text{pM} = -\log[\text{M}]$$

Chelatometrická titrační křivka



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

Začátek titrace:

$$[M] = c_M$$

$$pM = -\log c_M$$

Dvojnásobný bod ekvivalence:

$$[ML] = [L] = c$$

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

$$[M] = \frac{1}{\beta}$$

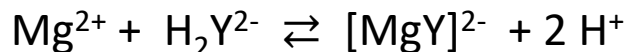
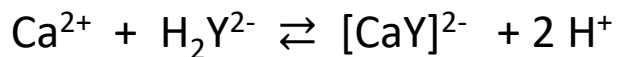
$$pM = -\log[M] = -\log(1/\beta)$$

$$pM = \log \beta$$

Stanovení Ca^{2+} a Mg^{2+}

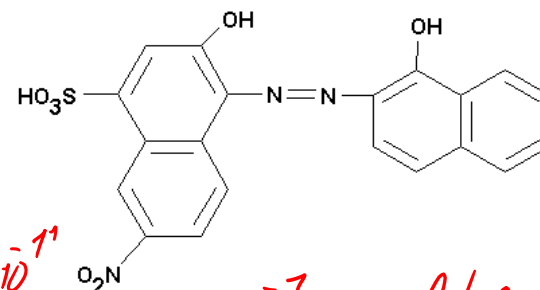
1) Titrace v prostředí pufru o $\text{pH} = 10$

- Ca^{2+} a Mg^{2+} jsou rozpustné ($K_{\text{S,Ca(OH)}_2} = 4,3 \cdot 10^{-6}$, $K_{\text{S,Mg(OH)}_2} = 2,6 \cdot 10^{-11}$)
- s chelatonem reaguje nejdřív Ca^{2+} ($\beta = 10^{11}$) a pak i s Mg^{2+} ($\beta = 10^9$)
- použije se indikátor, který tvoří barevný komplex s Mg^{2+} (eriochromová čerň T)



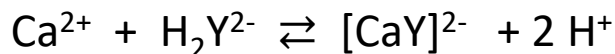
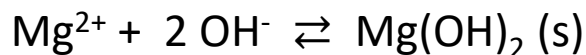
$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_s}{(10^{\text{pH}-14})^2} = \frac{2,6 \cdot 10^{-11}}{10^{-2}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$



2) Titrace v prostředí NaOH, $\text{pH} > 12$

- Mg^{2+} je vázán v málo rozpustném hydroxidu Mg(OH)_2
- s chelatonem reaguje už jen Ca^{2+}
- použije se indikátor, který tvoří barevný komplex s Ca^{2+} (murexid)



$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s}{(10^{12-14})^2} = \frac{2,6 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

