

Komplexotvorné rovnováhy

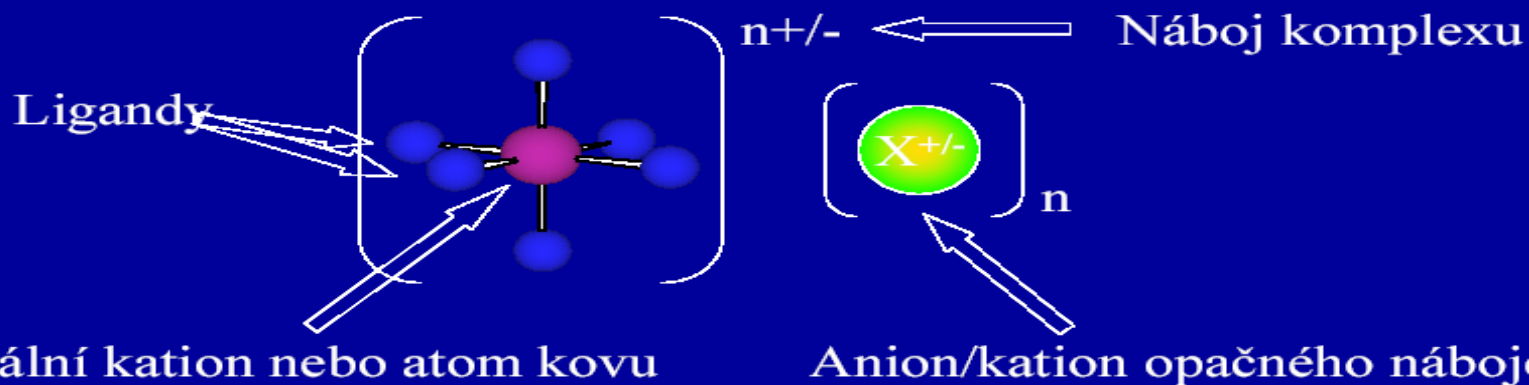
ion kovu (analyt) + komplexotvorné činidlo (ligand) →
rozpuštěných komplexních sloučenin (koordinační
sloučenina)

podmínky vzniku: **ligand** – obsahovat alespoň jeden
nevazebný elektronový pár (**donor elektronového
páru**), **kation** – **akceptor elektronového páru**

kationty koordinují jeden, dva, čtyři nebo šest ligandů -
koordinační číslo (maximální koordinační číslo)

komplexy mohou být: kladně nabitě $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
neutrální $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]$
záporně nabitě $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Koordinační sloučeniny



Centrální kation kovu nebo neutrální atom je obklopen souborem ligandů. Každý ligand poskytne 2 elektrony do volných d-orbitalů kovu a vytvoří donor-akceptorovou vazbu.

Počet ligandů = koordinační číslo

Vnitřní a vnější sféra komplexu

Vnitřní koordinační sféra =

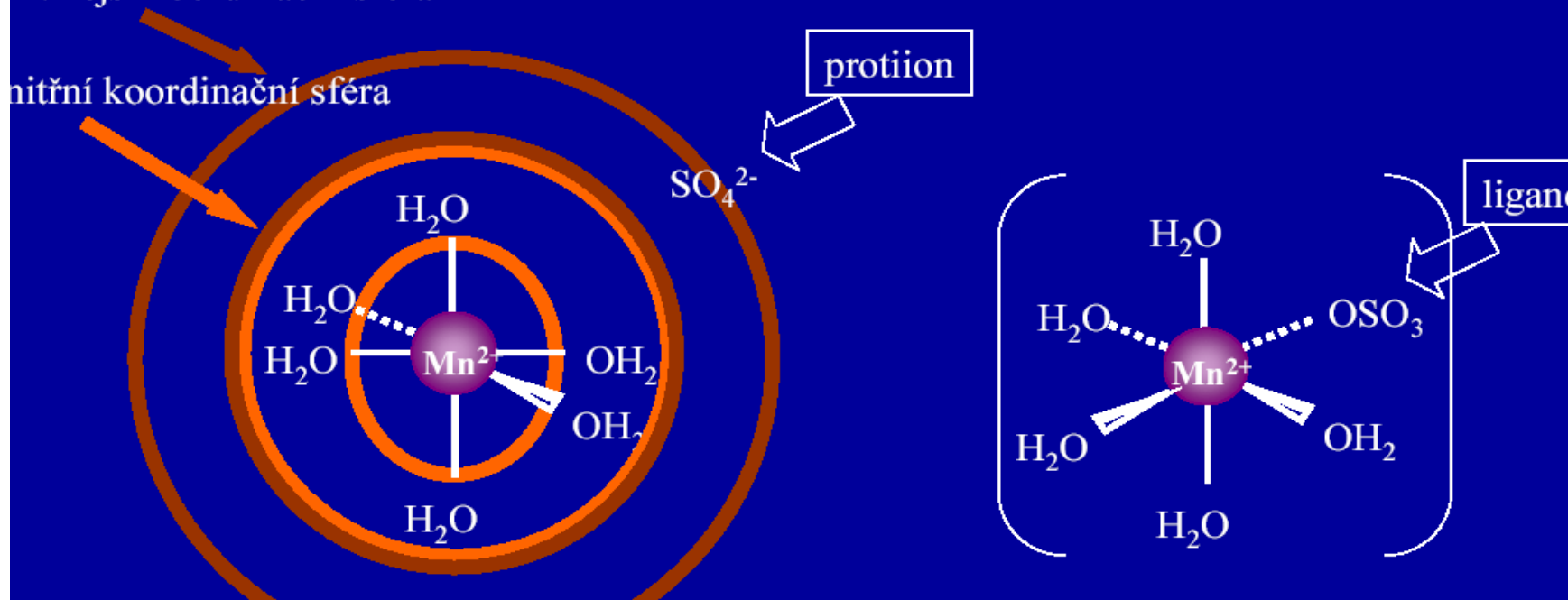
ligandy přímo vázané k centrálnímu atomu

Vnější koordinační sféra =

ionty asociované s komplexem, ale ne přímo vázané k centrálnímu atomu

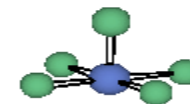
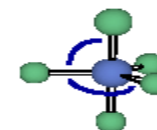
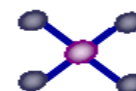
Vnější koordinační sféra

Vnitřní koordinační sféra



Nejdůležitější tvary komplexních částic

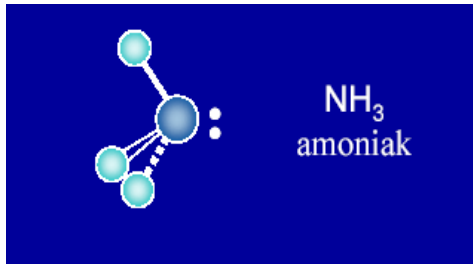
| | | |
|--------------------------|----------------------------|--------|
| Tetraedrický | $109^{\circ} 28'$ | C.N. 4 |
| Čtvercově planární | 90° | C.N. 4 |
| Trigonálně bipyramidální | $120^{\circ} + 90^{\circ}$ | C.N. 5 |
| Čtvercově pyramidální | 90° | C.N. 5 |
| Oktaedrický | 90° | C.N. 6 |



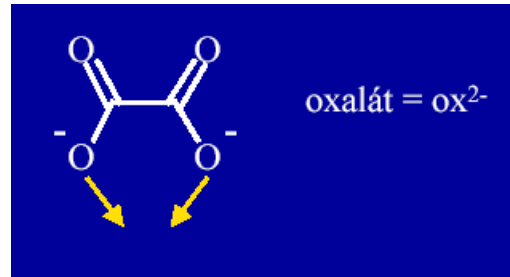
Názvosloví komplexních sloučenin

| | | |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------|
| H_2O | voda | aqua- |
| NH_3 | amoniak | ammin- |
| CO | oxid uhelnatý | karbonyl- |
| SO_4^{2-} | síran | sulfato- |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | thiosíran | thiosulfato- |
| PO_4^{3-} | fosforečnan | fosfato- |
| H_2PO_4^- | dihydrogenfosforečnan | dihydrogefosfato- |
| CH_3COO^- | octan | acetato- |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | šťavelan | oxalato- |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ | dimethylamid | dimethylamido- |
| F^- | fluorid | fluoro- |
| O^{2-} | oxid | oxo- |
| OH^- | hydroxid | hydroxo- |
| O_2^{2-} | peroxid | peroxo- |
| HO_2^- | hydrogenperoxid | hydrogenperoxo- |
| H^- | hydrid | hydrido- |
| S^{2-} | sulfid | thio- |
| S_2^{2-} | disulfid | disulfido- |
| HS^- | hydrogensulfid | merkpto- |
| CN^- | kyanid | kyano- |
| SCN^- | thiokyanatan | thiokyanato- |

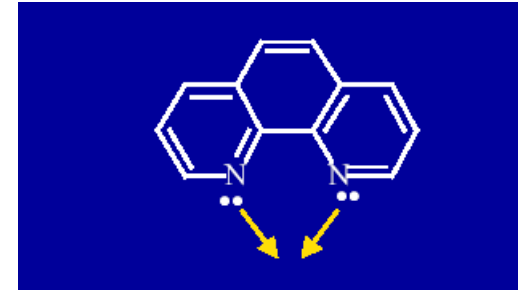
Typy ligandů



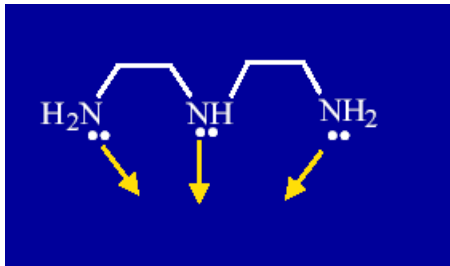
monodentátní



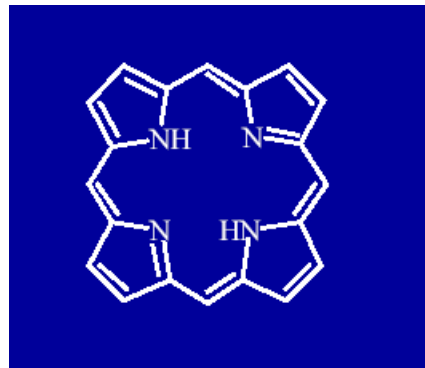
aniontové bidentátní



neutrální bidentátní
1,10-fenantrolin (phen)

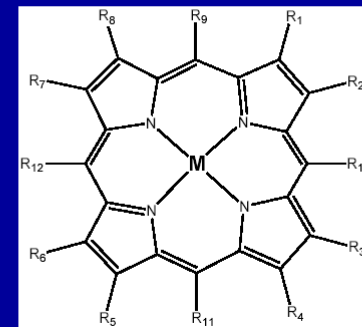


tridentátní
diethylentriamin (dien)



tetradentátní
porfyrin

Metaloporfyriny: $M = \text{Fe}$ (hem, cytochrom c), Mg (chlorofyl), Co (B_{12})

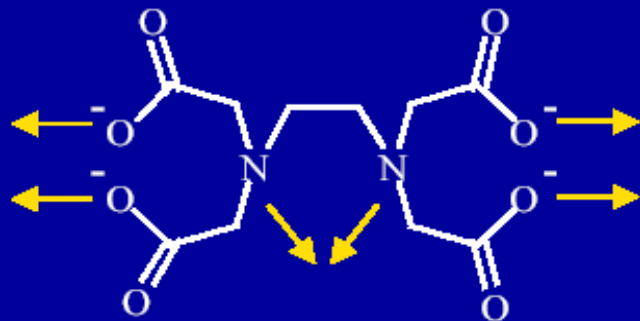


Typy ligandů

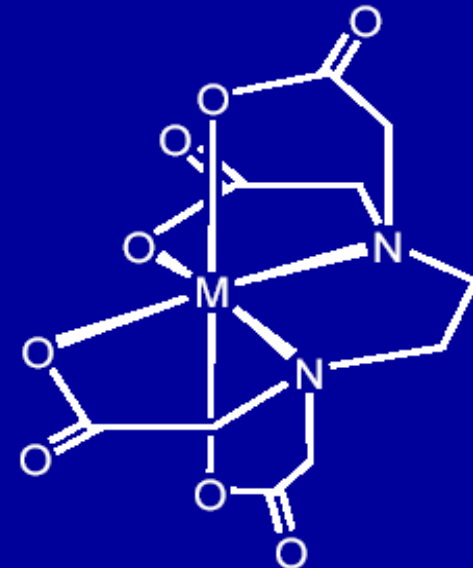
Multidentátní ligandy

tetraanion kyseliny ethylendiamintetraoctové

EDTA



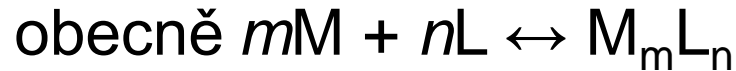
Hexadentátní



Názvosloví komplexních sloučenin

| | |
|---------------------------------------------|------------------------------------------|
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | hexakynoželezitan tridraselný (draselný) |
| $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ | chlorid tris(ethylendiamin)chromitý |
| $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ | tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ | komplex triammin-trichlorokobaltitý |
| $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ | tetrakarbonyl niklu (nebo nikl) |
| $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ | tetrakarbonylkobaltid(1-) sodný |
| $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ | tetrakyanonikl(4-) tetrdraselný |

Konstanta stability



pro vyjádření celkového průběhu reakce do určitého stupně
celková konstanta stability

$$\beta_{a, M_mL_n} = \frac{a_{M_mL_n}}{a_M^m \cdot a_L^n}$$

$$\beta_{a, M_mL_n} = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m \cdot [L]^n} \cdot \frac{\gamma_{M_mL_n}}{\gamma_M^m \cdot \gamma_L^n}$$

$$-\log \gamma_i = \frac{0,509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i [i] \cdot z_i^2$$

$$\beta_{c, M_mL_n} = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m \cdot [L]^n}$$

$$\beta_{c, ML_n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Konsekutivní (postupná) konstanta stability

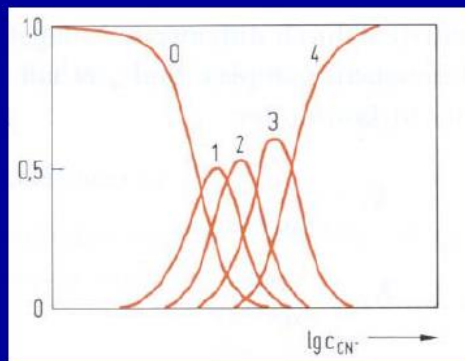
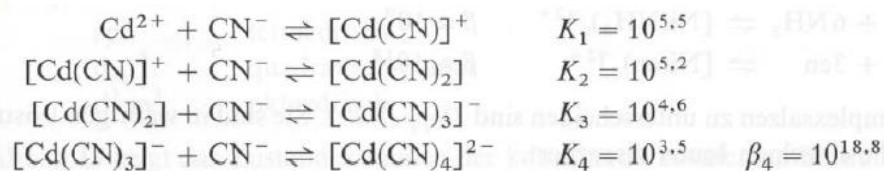


$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

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



Stabilita komplexů



$$\beta_2 = K_1 K_2$$

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$$

Podmíněná konstanta stability

tvorba dalších (vedlejších) rovnováh

β' - platí v roztoku o daném specifickém složení

$$c_M = [ML] + [M] + [MA] + [MB] + [MC]$$

$$c_L = [ML] + [L] + [HL] + [H_2L] + [H_3L]$$

$$c_M = [ML] + [M] (1 + \beta_A[A] + \beta_B[B] + \beta_C[C])$$

$$c_L = [ML] + [L] (1 + [H]/K_3 + [H]^2/K_3K_2 + [H]^3/K_3K_2K_1)$$

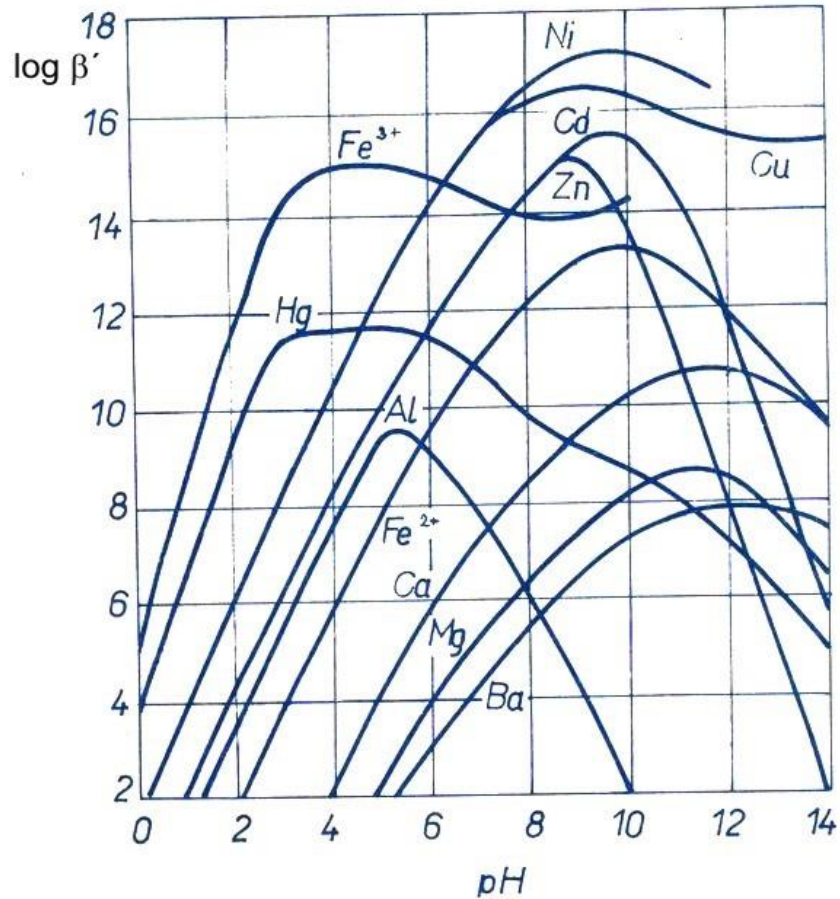
$$c_M = [ML] + [M]\alpha_M$$

$$c_L = [ML] + [L]\alpha_L$$

α_M, α_L koeficienty vedlejších reakcí

$$\beta'_{c,ML} = \frac{\beta_{c,ML}}{\alpha_M \alpha_L}$$

Vliv pH na podmíněnou konstantu stability



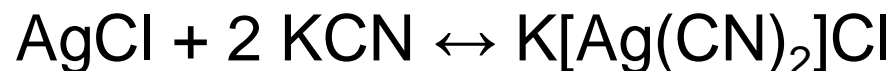
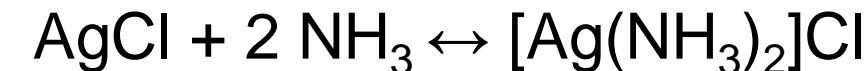
Analytické využití komplexů

V kvalitativní analýze

specifické důkazy Fe^{3+} $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{-3}$ krvavě červený
 Co^{2+} $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ modrý
 Cu^{2+} $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ modrý

maskování kobalt vedle železa tvorba $[\text{FeF}_6]^{3-}$ bezbarvé
využití CN^- jako ligandu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

zvýšení rozpustnosti málo rozpustných solí



Analytické využití komplexů

V kvantitativní analýze

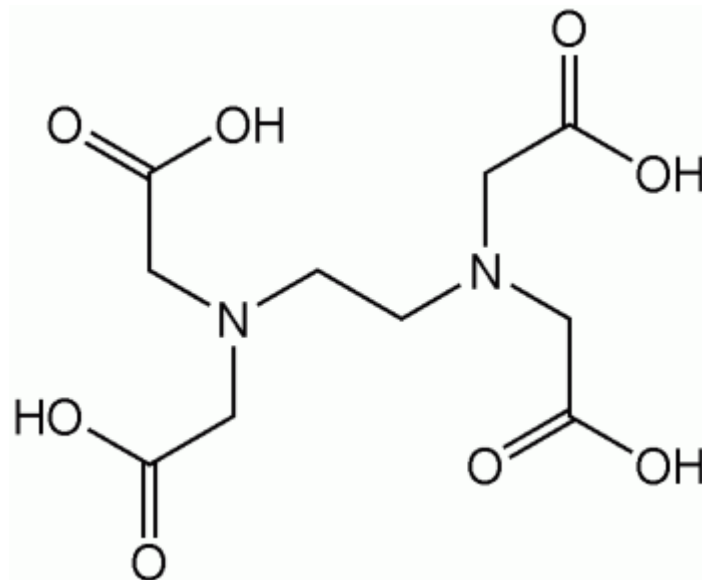
vhodný ligand – titrační činidlo pro stanovení kationtu – komplexometrická titrace – popsána titrační křivkou

pM (pL) vs spotřeba titračního činidla

potenciometricky - vhodná indikační elektroda (elektroda I. druhu nebo iontově-selektivní) a referenční elektroda

Ethylendiaminotetraoctová kyselina EDTA

- Chelaton II (H_4Y)
- Chelaton III Na_2H_2Y
její disodná sůl – lépe
rozpustná ve vodě
- nejvíce využívaná – šest
vazebných míst, tvoří
pevné komplexy (cheláty)
s ionty kovů s oxidačním
číslem +2, +3, +4
- **Stechiometrie 1 : 1 !**



stanovení: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ,
 Mg^{2+} Pb^{2+} , Ca^{2+} , Bi^{3+}

v lékařství – otrava olovem
hyperkalcemie
antikoagulant

EDTA

- $M^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY^{2-} + 2H^+$
- $M^{3+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY^- + 2H^+$
- $M^{4+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY + 2H^+$

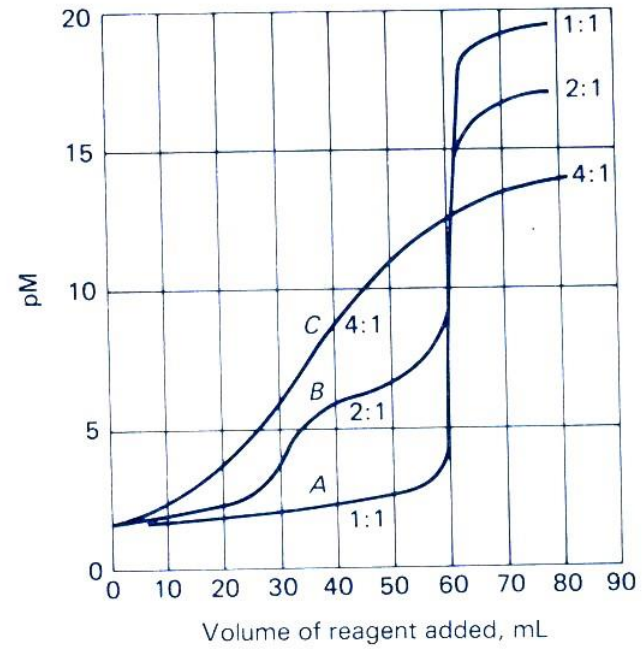
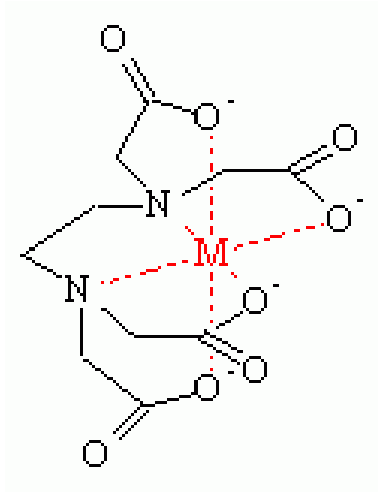
$$B_{MY} = \frac{[MY][H^+]^2}{[M][H_2Y^{2-}]}$$

$$pK_1 = 1,99, \quad pK_2 = 2,67, \quad pK_3 = 6,16, \quad pK_4 = 10,26$$

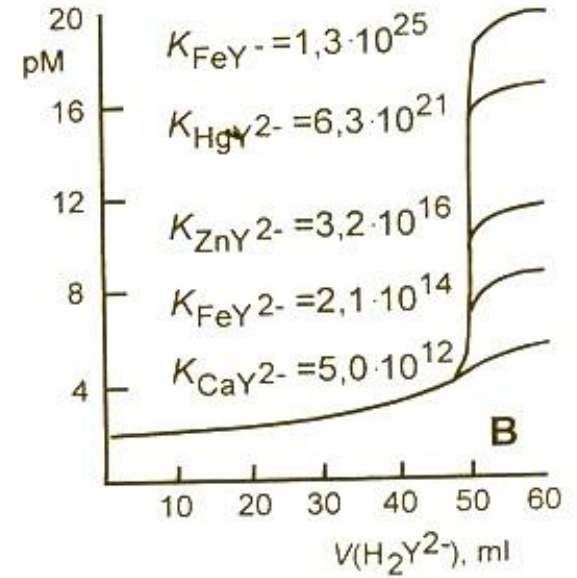
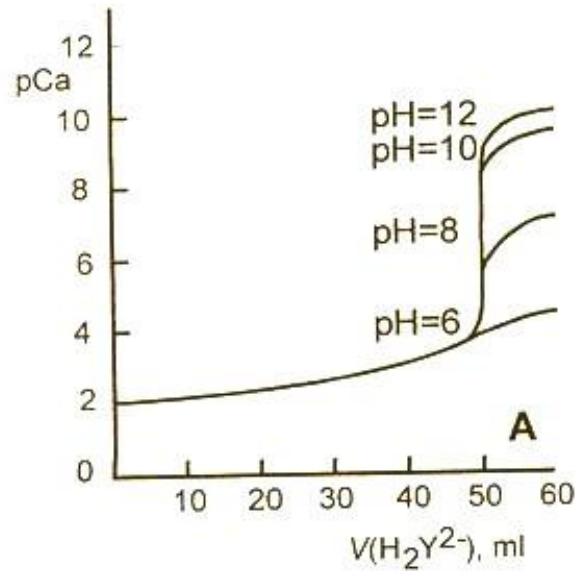
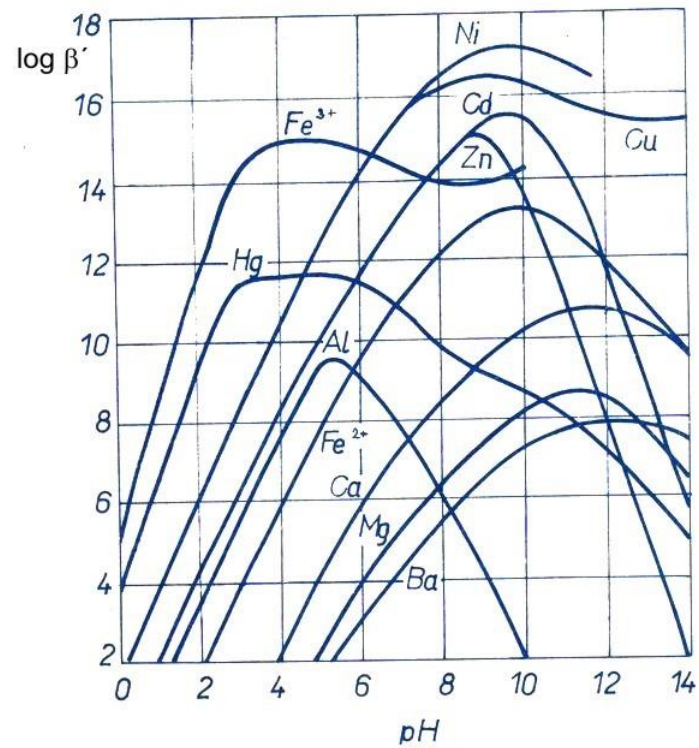
koncentrace volného iontu závisí také na hodnotě pH roztoku – ta se v průběhu titrace mění uvolňujícími se H^+ ionty

- při titraci dodržovat předepsané pH (koncentrace volného, neztitrovaného iontu byla v ekvivalenci co nejmenší)
- vhodnou změnou pH titrovaného roztoku lze stanovit různé ionty ve směsi
- titrace je nutno většinou provádět v pufovaném prostředí

Titrační křivky



Komplexy s EDTA



Příprava odměrného roztoku

- 0,05 mol/l roztok
 - $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 372$)
 - standardní látky – čisté kovy Zn, Bi, (Bi_2O_3) ($M_r = 466$)
 - navážkana její ztitrování byla spotřeba 2/3 objemu použité byrety
- 1 ml 0,05 mol/l Ch III11,65 mg Bi^{3+}

$$f = C_{\text{přesná}} / C_{\text{teor}}$$

$$(V_{\text{teor}} / V_{\text{prakt}})$$

$$C_{\text{přesná}} = f \cdot C_{\text{teor}}$$

Indikátory

- chemické látky reagující změnou svojí barvy na změnu složení titrovaného roztoku v blízkosti ekvivalence

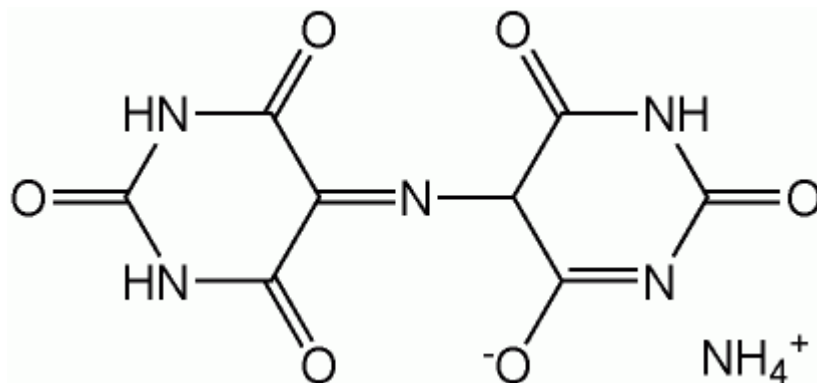
vizuálně lze rozlišit 10 % jedné barvy vedle druhé

- metalochromní indikátory



Metalochromní indikátory

- Murexid (amonná sůl kyseliny purpurové)



(žlutá) červenofialová $6 > \text{pH} > 6$ modrofialová

červená Ca^{2+}

žlutá Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}

- (s NaCl 1:100)

Eriochromčerň T

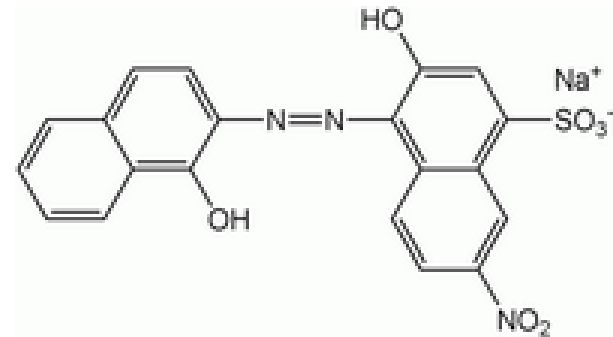
sodná sůl kyseliny (1-hydroxy-2-naftylazo)-6-nitro-2-nafto-4-sulfonové

(s NaCl 1:100)

červená pH < 6

modrá do pH 11

žlutooranžová pH > 11,5

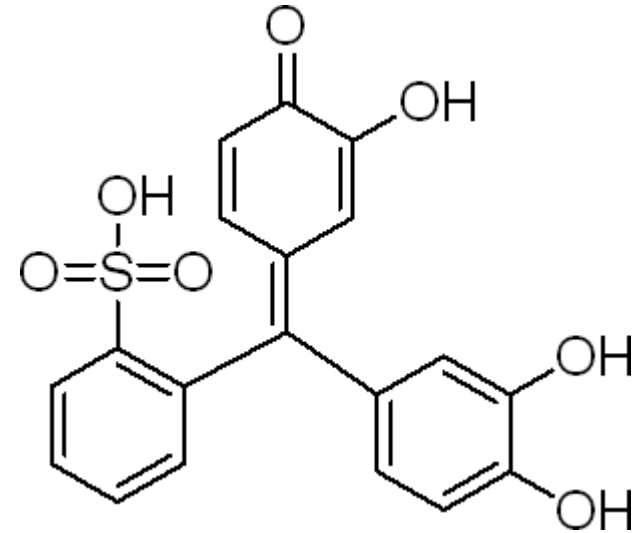


v prostředí 11 > pH > 7

Vínově červená ... Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ Pb²⁺
Mn²⁺, Hg²⁺

Pyrokatechinová violet'

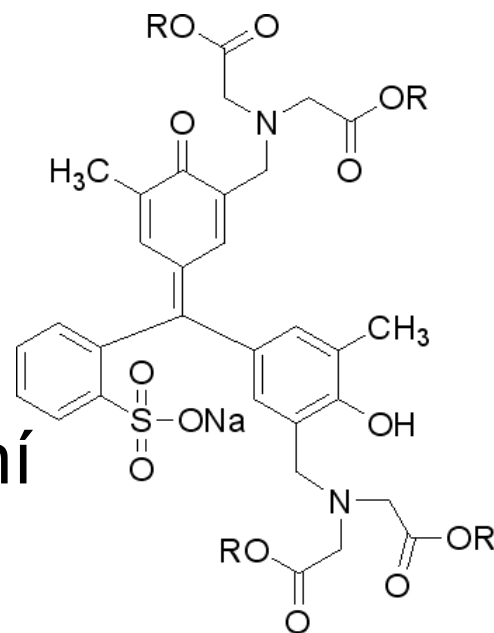
- (pyrokatechin-sulfonftalein)
- červená.....kyselý roztok
- žlutá.....neutrální
- červenofialová.....alkalický



- v amoniakální prostředí
- modrá...Bi³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺

Xylenolová oranž

- sodná sůl 3,3'-Bis[*N,N*-bis(karboxymethyl)aminomethyl]-*o*-kresolsulfonephthaleinu
- (směs s NaNO_3 1 : 100)
- v prostředí $2 < \text{pH} < 6$
- volný indikátor .. žluté zbarvení
- červené..... Bi^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+}



R = H or Na

Stanovení

- přímo – titrací titračním činidlem
- nepřímo - přidavek nadbytku titračního činidla a následnou retitrací jeho přebytku-
- pomalá tvorba komplexu
- pro stanovení daného kationtu chybí vhodný indikátor ($\text{Fe}^{2+,3+}$, Al^{3+})
retitrace (Zn^{2+} , Mg^{2+})

Sledování – potenciometricky
– konduktometricky
– spektrofotometricky

Praxe

- **stanovení mědi**
murexid
v amoniakálním prostř.
žlutá → modrofialová
- **stanovení niklu**
murexid
žlutá → červenofialová

Praxe

- **Stanovení vápníku a hořčíku**
- pH = 10 Schwarzenbach. pufr
eriochromčerň T
vínově-červená → modrá (oba)
- pH = 12
1 M NaOH
murexid
červená → modrofialová Ca^{2+} ; $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$

Praxe

- **stanovení Bi^{3+} a Pb^{2+}**

- pH 2

xylenolová oranž

červenofialová → citronově žlutá (Bi^{3+} , $\beta = 10^{28}$)

- pH 5 - 6

přídavek urotropinu (hexamethylentetraamin)

červenofialová → citronově žlutá (Pb^{2+})

Praxe

- **stanovení hořčíku a zinku**

maskování Zn^{2+} přidavkem KCN \rightarrow

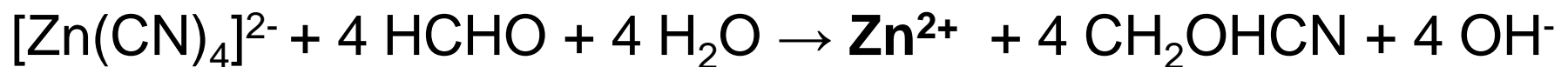


eriochromčern T

Schwarzenbach. pufr

vínově červená \rightarrow modrá

přídavek formaldehydu



vínově červená \rightarrow modrá