

titracích kyselin rozpuštěných v pyridinu je vhodný fenolftalein nebo thymolová modř (s podobnou funkcí oblastí jako fenolftalein, barevná změna ze žluté do modré).

Příklady acidobázických titrací v nevodných prostředích

Aminokyseliny lze titrovat v prostředí ethanolu, který potlačuje zásaditost aminoskupiny a zvyšuje kyselost karboxylové skupiny. Titrčním činidlem je roztok KOH v ethanolu, jako indikátor slouží fenolftalein. Jinou možností stanovení aminokyselin je titrace v kyselině octové, kde naopak je potlačena kyselost karboxylové skupiny a zvýrazněna zásaditost aminoskupiny. Titruje se roztokem HClO_4 v kyselině octové za potenciometrické indikace skleněnou elektrodou nebo vizuální indikace pomocí krystalové violeti.

Vyšší mastné kyseliny se rozpouštějí ve směsi ethanolu a etheru a titrují ethanolovým roztokem KOH na indikátor fenolftalein.

Heterocyklické slabé dusíkaté báze, obsažené v řadě farmaceutických preparátů, se mohou stanovit po extrakci do chloroformu titrací odměrným roztokem HClO_4 v dioxanu na indikátor krystalovou violet.

Anorganické kyseliny, které se ve vodných roztocích chovají jako stejně silné, lze jednotlivě stanovit v jejich směsích titrací v nevodných rozpouštědlech s diferencujícím účinkem. Titrací odměrným roztokem hydroxidu tetrabutylamonného v methanolu za potenciometrické indikace skleněnou elektrodou lze v prostředí methanolu a benzenu analyzovat např. dvojice kyselin $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HClO}_4 - \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ apod.

6.4.4 Chelatometrie

Chelatometrie patří do skupiny komplexometrických metod, mezi kterými zaujímá nejvýznamnější místo. Umožňuje stanovit prakticky všechny ionty kovů s výjimkou iontů alkalických kovů. Odměrným činidlem je roztok disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), která je dostupná ve formě dihydrátu pod triviálním názvem chelaton 3. Obvykle se připravují roztoky o přibližné koncentraci 0,01 až 0,1 mol l^{-1} rozpuštěním odváženého množství $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ve vodě.

Při stanovení titru odměrného roztoku chelatonu je nejlépe zvolit takový způsob indikace, kterého budeme požívat při stanovení obsahu kovů ve vzorcích. Při vizuální indikaci se nejčastěji používá některý ze tří metalochromních indikátorů: xylenolová oranž, eriochromová čern T a murexid (viz tab.6.11). Podle toho volíme i základní látku:

1. Chlorid olovnatý (PbCl_2) - odvážené množství se za horka rozpustí ve vodě a po úpravě pH roztoku hexamethylentetraminem na hodnotu ≈ 5 se titruje na indikátor xylenolovou oranž z fialového do čistě žlutého zbarvení.

2. Thiokyanatan dipyridinozinečnatý [$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$] - navážka se rozpustí ve vodě za přídavku amonného tlučiče o $\text{pH} \approx 10$ a titruje se na indikátor eriochromovou čern T z fialového do čistě modrého zbarvení.

3. Uhličitan vápenatý (CaCO_3) - navážka vysušeného preparátu sraženého CaCO_3 se rozpustí v malém množství zřed. HCl , považením se vypudí z roztoku CO_2 a pomocí NaOH se roztok zalkalizuje na $\text{pH} \approx 12$. Po přidavku indikátoru murexidu se titruje z červeného do fialového zbarvení.

Stechiometrie komplexotvorné reakce chelatonu 3 se všemi ionty kovů je stejná a je vyjádřena rovnicí (6.144). Vždy tedy platí

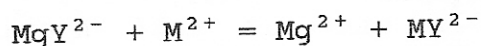
$$n(\text{M}^{n+}) = n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$$

Chelatometricky stanovujeme kovy přímou, zpětnou nebo vytěšňovací titrací.

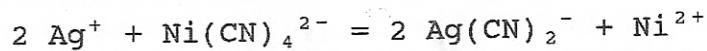
Přímá titrace je nejčastější a lze takto stanovit ionty kovů, reagující s chelatonem rychle a za tvorby stabilních komplexů.

Zpětnou titrací stanovujeme ionty kovů, které jsou vázány ve sloučeninách nerozpustných ve vodě, avšak rozpustných v nadbytku roztoku chelatonu (např. Pb^{2+} v PbSO_4 , Ca^{2+} v CaC_2O_4 nebo Mg^{2+} v MgNH_4PO_4). Sraženina se rozpustí ve známém nadbytku odměrného roztoku chelatonu a nespotřebované činidlo se zjistí zpětnou titrací odměrným roztokem hořečnatých nebo zinečnatých iontů. Titr odměrného roztoku MgSO_4 nebo ZnSO_4 se stanoví pomocí použitého odměrného roztoku chelatonu. Činidlo pro zpětnou titraci musíme volit tak, aby stabilita vznikajícího komplexu (MgY^{2-} , ZnY^{2-}) byla menší nebo nejvýše stejná jako stabilita komplexu stanovovaného kovu. Zpětná titrace se používá také při stanovení iontů kovů, jejichž reakce s chelatonem je pomalá a vyžaduje nadbytek činidla a delší dobu, popř. zvýšenou teplotu, aby kvantitativně proběhla. Při vizuální indikaci pomocí metalochromních indikátorů je zpětná titrace vhodná pro stanovení kovů, které tvoří s indikátory příliš stabilní komplexy, nerozkládající se chelatonem v bodě ekvivalence.

Vytěšňovací titrací stanovujeme ionty kovů, pro které nemáme vhodný indikátor a které přitom tvoří stabilnější komplex s chelatonem než ionty Mg^{2+} . K roztoku stanovovaného iontu přidáme přebytek roztoku chelatonátu hořečnatého a proběhne vytěšňovací reakce



Množství uvolněných hořečnatých iontů, přesně odpovídající původně přítomnému množství iontů M^{2+} , stanovíme titrací odměrným roztokem chelatonu. Vytěšňovací titrací používáme také v případech, kdy stanovovaný ion tvoří málo stabilní komplexy s chelatonem. Z tohoto důvodu např. nelze přímou titrací stanovit ion stříbrný, který ale tvoří velmi stabilní kyanokomplexy. Využijeme-li vytěšňovací reakce



můžeme uvolněné nikelnaté ionty snadno ztitrovat chelatonem, přičemž $n(\text{Ag}^+) = 2 n(\text{Ni}^{2+}) = 2 n(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$.

Ačkoliv chelaton 3 je neselektivní činidlo, ovlivňováním hodnot podmíněných konstant stability komplexů iontů kovů s chelatonem vhodnou volbou pH nebo pomocí jiných komplexotvorných látek můžeme docílit podmínek, dovolujících chelatometrické stano-

vení jednotlivých iontů ve směsích. Jako příklady lze uvést stanovení bismutu vedle olova v kyselém prostředí o $\text{pH} \approx 1$ (Pb^{2+} za těchto podmínek netvoří stabilní chelatonát) nebo stanovení hořčíku vedle zinku a kadmia za přítomnosti kyanidových iontů (Zn^{2+} a Cd^{2+} tvoří stabilní kyanokomplexy nerozkládající se chelatonem).

6.4.5 Argentometrie

Argentometrií se rozumí jak titrace odměrným roztokem rozpustné stříbrné soli (AgNO_3), tak i srážecí titrace odměrnými roztoky halogenidů či pseudohalogenidů (obvykle se používají roztoky NaCl a NH_4SCN nebo KSCN), při nichž vznikají nerozpustné stříbrné soli.

Odměrné roztoky dusičnanu stříbrného se většinou připravují o přibližné koncentraci 0,01 až 0,1 mol l^{-1} rozpuštěním navážky běžného preparátu AgNO_3 a jejich titr se stanovuje pomocí základní látky. Je ale také možné připravit roztok AgNO_3 o přesné koncentraci buď rozpuštěním přesně naváženého množství chemicky čistého kovového stříbra ve zřed. kyselině dusičné nebo rozpuštěním pečlivě přetaveného a přesně naváženého chemicky čistého preparátu AgNO_3 a doplněním na přesný objem.

Základní látkou pro stanovení titru roztoku AgNO_3 je chlorid sodný (NaCl), který před navažováním vysušíme při 120 °C.

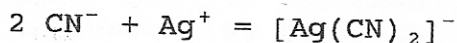
Vzhledem k tomu, že NaCl je základní látkou, odměrné roztoky tohoto činidla připravujeme vždy přímo o přesné koncentraci.

Pro přípravu odměrných roztoků thiokyanatanu amonného nebo draselného o přibližných koncentracích 0,01 až 0,1 mol l^{-1} používáme běžných preparátů NH_4SCN nebo KSCN a jejich titr stanovujeme pomocí odměrného roztoku AgNO_3 o známém titru.

Argentometrie je v praxi využívána především pro stanovení chloridů, bromidů a jodidů, které se přímo titrují odměrným roztokem AgNO_3 za vzniku sraženin halogenidů stříbrných.

Sulfidy a kyanokomplexy železa ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), které se rovněž srážejí stříbrnými ionty, se obvykle stanovují zpětnou titrací. K roztoku vzorku se přidá známý nadbytek roztoku AgNO_3 a nezreagované stříbrné ionty se stanoví titrací odměrným roztokem NaCl nebo NH_4SCN .

Argentometricky lze stanovit také kyanidy přímou titrací odměrným roztokem AgNO_3 . V tomto případě se ale nejedná o srážecí titraci, protože při reakci iontů Ag^+ s přebytkem iontů CN^- před bodem ekvivalence vzniká rozpustný kyanokomplex:



V průběhu titrace vzrůstá rovnovážná koncentrace iontů Ag^+ v závislosti na klesající koncentraci CN^- , až těsně před bodem ekvivalence vzroste natolik, že dojde k překročení hodnoty součinu rozpustnosti sloučeniny $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ a ta se začne vylučovat z roztoku jako bílá sraženina. Výpočtem by bylo možno dokázat, že rozdíl mezi spotřebou titračního činidla do okamžiku vylučování sraženiny a teoretickou spotřebou do bodu ekvivalence je zanedbatelný. Vznik sraženiny (zákalu) proto můžeme považovat za indikační konce titrace. Pro látkové množství kyanidu platí

$$n(\text{CN}^-) = 2 n(\text{Ag}^+)$$